



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

ZÁPORNÁ ELEKTRODA PRO LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. JIŘÍ LIBICH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.

BRNO 2015

Abstrakt

Dizertační práce se zabývá výzkumem elektrodových materiálů pro lithno-iontové akumulátory. Hlavní směr výzkumu byl zaměřen především na materiály pro záporné elektrody, které pracují na principu interkalace lithných iontů do jejich struktury. Předmětem zájmu jsou materiály na bázi uhlíku, především jejich grafitické struktury jako hostitelé pro lithné ionty za vzniku sloučeniny LiC_6 . Výsledkem výzkumných prací je zlepšení vlastností těchto materiálů, především z pohledu stability, vratné kapacity a dalších parametrů. Výzkum těchto materiálů jsou jednou z důležitých oblastí základního výzkumu pro zlepšení vlastností budoucí generace lithiových akumulátorů. Práce také řeší otázku bezpečnosti lithium-iontových akumulátorů spolu s kompatibilitou záporných elektrodových materiálů s aprotickými elektrolyty.

Klíčová slova

Lithium, interkalace, záporná elektroda, grafit, kapacita, lithium titanát, požární bezpečnost, akumulátor

Abstract

The dissertation thesis deals with investigation of electrode materials for Lithium-ion batteries. The main aim of investigation was focused to materials for negative electrode of Lithium-ion batteries. These negative electrode materials operate on intercalation principle. Object of interest are carbonaceous materials, especially their graphite forms. Graphite plays host role in lithium ion – graphite interactions that provides LiC_6 compound. As a result of that investigation can be considered improving of graphite materials from stability, irreversible capacity and other parameters points of view. This kind of investigation takes an important part in field of elementary investigation work engaged to the next generation of Lithium-ion batteries. The work also describes the fire safety issue of Lithium-ion batteries along with compatibility of negative electrode materials and aprotic electrolytes.

Key words

Lithium, intercalation, negative electrode, graphite, capacity, lithium-titanate, fire safety, accumulators

Bibliografická citace

Libich, J. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 108 s., Brno, 2015. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem dizertační práci na téma „Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory“ vypracoval samostatně pod vedením školitele dizertační práce pana prof. Ing. Jiří Vondráka, DrSc. a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 27.8.2015

.....
Ing. Jiří Libich

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval svému vedoucímu dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrákovi, DrSc. za vedení a pomoc při jejím zpracování. Dále pak paní doc. Ing. Marii Sedlářkové za podporu a pomoc při studiu. Taktéž děkuji Ústavu elektrotechnologie za materiální podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

Závěrem bych rád věnoval velké díky své mamince, přítelkyni a rodině za bezmeznou podporu a toleranci při studiu.

Obsah

1. Úvod do problematiky lithium-iontových akumulátorů.....	9
1.1 Charakteristické vlastnosti lithium-iontového akumulátoru	10
1.1.1 Výhodné vlastnosti lithium-iontových akumulátorů.....	10
1.1.2 Hlavní nedostatky lithium-iontových akumulátorů.....	11
2. Záporné elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory	11
2.1 Grafit jako záporný elektrodový materiál	11
2.1.1 Vločkový grafit	12
2.1.2 Žilní grafit	12
2.1.3 Mikrokrystalický (amorfní).....	13
2.1.4 Výroba přírodního grafitu	14
2.1.5 Syntetický grafit	15
2.1.6 Expandovaný grafit	16
2.1.7 Proces grafitizace	17
2.1.8 Krystalová struktura grafitu a chemické vazby	19
2.2 Lithium-titanát jako záporný elektrodový materiál.....	21
3. Záporná elektroda lithium-iontových akumulátorů na bázi grafitu.....	24
3.1 Vrstva na rozhraní elektroda – elektrolyt.....	29
3.2 Kapacita elektrodového materiálu.....	32
3.3 Sloučenina grafitu a lithia	33
3.4 Interkalace lithných iontů do grafitu	37
4. Cíle dizertační práce.....	43
5. Praktická část.....	44
5.1 Měření a měřicí metody	44
5.1.1 Cyklická Voltametrie – CV	46
5.1.2 Lineární Voltametrie – LV	46
5.1.3 Galvanostatické Cyklování – GC.....	47
5.1.4 Chronoamperometrie – CH	47
5.2 Výroba elektrod.....	47
5.2.1 Příprava elektrodové směsi (hmoty).....	47
5.2.2 Nanášení elektrodové hmoty	48
5.2.3 Lisování elektrody	48
5.2.4 Sušení elektrod	49
6. Charakterizace parametrů záporných elektrodových materiálů	49
6.1 Vzorčky přírodního grafitu	49

6.2 Výsledky měření vzorků přírodního grafitu.....	56
6.3 LTO materiál	66
6.4 Výsledky měření LTO materiálu.....	68
7. Úprava materiálu – princip lithiace	73
7.1 Lithiace přírodního grafitu CR5995	75
7.2 Vyhodnocení lithiace přírodního grafitu	79
7.3 Lithiace LTO materiálu	80
7.4 Vyhodnocení lithiace LTO materiálu.....	84
8. Bezpečnost lithium-iontových akumulátorů	85
8.1 Bezpečnost záporných elektrodových hmot.....	87
8.1.1 Termogravimetrie (TGA)	87
8.1.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	88
8.2 Zkoušky nadměrným proudovým zatížením.....	91
9. Zhodnocení naměřených výsledků	95
10. Závěr.....	97
11. Použité zdroje a literatura.....	98
12. Seznam obrázků	105
13. Seznam tabulek	108
14. Seznam použitých symbolů a zkratk	109

1. Úvod do problematiky lithium-iontových akumulátorů

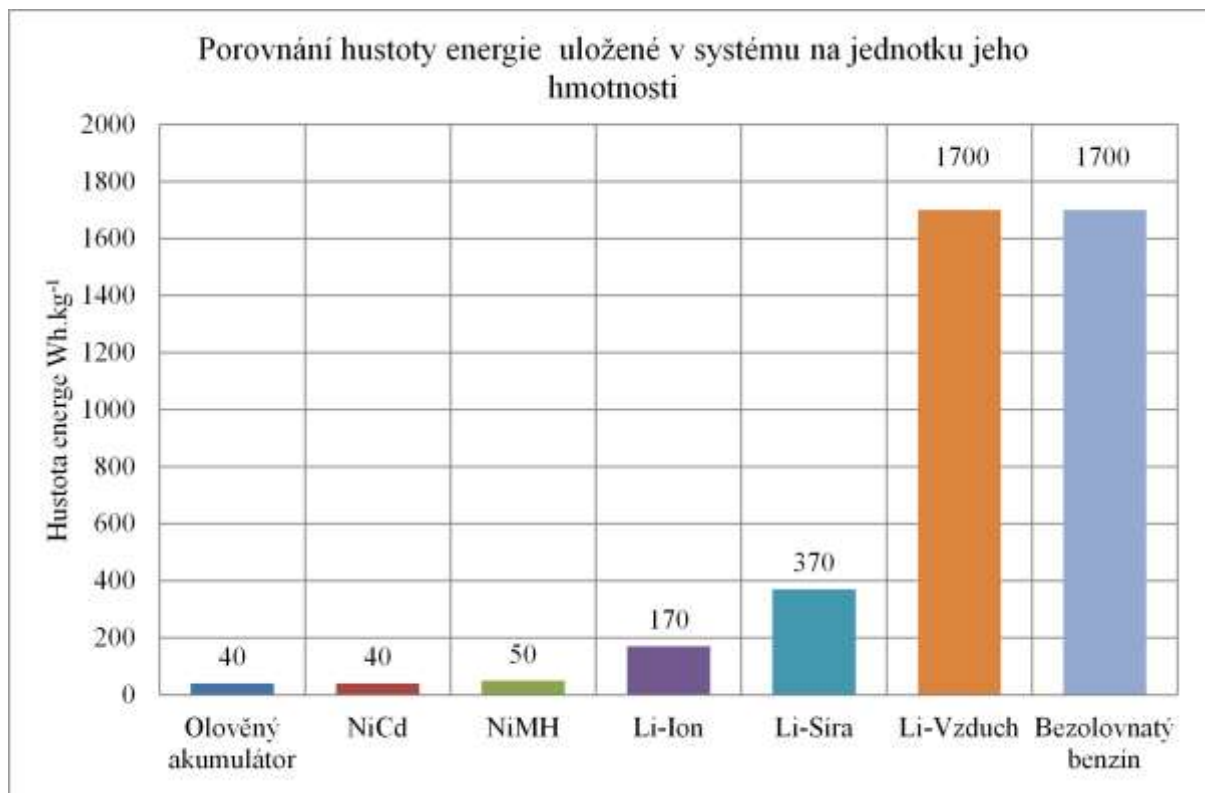
Lithium je nejlehčí známý kov $A_r = 6,941$ [kg.kmol⁻¹]. Díky své nízké hmotnosti a malým rozměrům poskytuje největší energetickou hustotu vztaženou na jednotku hmotnosti a objemu. Mezi další vlastnosti lithia patří jeho elektro pozitivita, díky níž má nejzápornější standartní elektrodový potenciál $E^o = -3,04$ V. Z těchto důvodů bylo lithium první ve výběru z možných kovů pro užití v akumulátorech. Akumulátory, které užívají ke své činnosti lithium se nazývají lithium-iontové akumulátory, tento typ akumulátoru se vyznačuje vysokým napětím, výbornou energetickou hustotu vztaženou na jednotku hmotnosti. Teoreticky až 410 Wh.kg⁻¹ (reálně jsou hodnoty nižší do 200 Wh.kg⁻¹) na jednotku hmotnosti a teoreticky 1400 Wh.l⁻¹ (reálně výrazně nižší do 300 Wh.l⁻¹) na jednotku objemu. Uvedené hodnoty se vztahují k aktuálně komerčně užívaným materiál pro lithium-iontové akumulátory, nove vyvíjené materiály, technologie výroby dosahují podstatně vyšších parametrů, viz Obr. 1 níže.

Historie lithium-iontového akumulátoru sahá do 70. let 20. století. Počátkem 70. let se počaly komerčně vyrábět primární lithium-iontové články založené na kovovém lithiu, jednalo se o články Li-SO₂, Li-MnO₂, Li-TiS₂ apod. Tyto články se vyráběly ve formě knoflíkových baterií používaných v hodinkách, kalkulátorech, vojenských aplikacích případně kardiostimulátorech. Vývoj sekundárních lithium-iontových článků započal počátkem 80. let, zakládal se především na objevu J. O. Besenharda z roku 1970, který představil reversibilní interkalaci atomů jiného prvku do grafitu a předpověděl užití grafitu v aplikaci lithium-iontového akumulátoru. V roce 1979 zveřejnil J. Goodenough převratný objev elektrodového materiálu, LiCoO₂ kobaltitanu lithného, tento kladný materiál představuje donor lithných iontů a umožňuje použití jiného materiálu pro zápornou elektrodu nežli kovového lithia. Kovové lithium je přirozeně nestálé, prudce exotermně reaguje při kontaktu se vzdušnou atmosférou a vodou za vzniku LiO₂ (oxid lithný), Li₂O₂ (peroxid lithný), Li₃N (nitrid lithný) a LiOH (hydroxid lithný). V roce 1977 představil S. Basu v Bellových laboratořích funkční interkalaci lithných iontů do grafitu za vzniku nestechiometrické sloučeniny LiC₆. Tato sloučenina je méně reaktivní nežli samotné kovové lithium. Další nevýhodou kovového lithia byl růst dendritů, které způsobují penetraci separátoru a takto zkratují článek.

R. Yazami v roce 1980 předvedl první reverzibilní elektrochemickou interkalaci lithných iontů do grafitu. Tímto vznikl v současnosti nejpoužívanější záporný elektrodový materiál v lithium-iontových akumulátorech. Během následujícího desetiletí se pokračovalo na vývoji lithium-iontových akumulátorů, především na vývoji vhodných aprotických elektrolytů se kterými by nedocházelo k dekompozici grafitu. V červnu roku 1991 uvolnila firma SONY do prodeje první komerční lithium-iontový akumulátor použitý v digitální kameře. Tento akumulátor byl tvořen zápornou elektrodou z grafitového materiálu a kladnou elektrodou z kobaltitanu lithného LiCoO₂. Grafitová záporná elektroda je až do nynějška nejvíce používaným typem záporné elektrody v lithium-iontových akumulátorech.

Produkce lithium-iontových akumulátorů od jejich komerčního uvedení na trh v roce 1991 meziročně nepřetržitě roste a to od přibližně 50 milionů článků v roce 1994 po 4,5 miliardy vyrobených kusů s obratem 30 miliard amerických dolarů v roce 2013. Předpověď počítá s růstem trhu až na hodnotu 55 miliard amerických dolarů v roce 2020 a přibližně 6 miliardami vyrobených článků. Předpověď počítám s výrazným rozšířením lithium-iontových akumulátorů do aplikací elektricky poháněných vozidel (EV – Electric Vehicle), jelikož až donedávna byla doménou lithium-iontových akumulátorů malá, přenosná elektronická zařízení jako mobilní telefony, video kamery, notebooky apod.

Lithium-iontové akumulátory ve srovnání s dalšími typy akumulátorů, které nalézají uplatnění v přenosných elektronických zařízeních jako NiMH (Nikl-metal hydridový akumulátor) a NiCd (Nikl-kadmiový akumulátor) nabízí několik velmi důležitých výhod. [1 – 6]



Obr. 1. Porovnání reálně dosažitelné hustoty energie elektrochemických zdrojů s fosilním palivem. [7]

1.1 Charakteristické vlastnosti lithium-iontového akumulátoru

1.1.1 Výhodné vlastnosti lithium-iontových akumulátorů

- Vysoké pracovní napětí článku 3,7 V (v případě katodového materiálu LiCoO_2 , nové vysokonapěťové materiály s pracovním potenciálem 4,6 V).
- Výhodný poměr energie na jednotku hmotnosti, vysoká hustota energie.
- Vysoký počet nabíjecích-vybíjecích cyklu, více než 1500 cyklů.
- Nízké samovybíjení, méně než 8 % kapacity za měsíc.
- U lithium-iontových článků se nevyskytuje tzv. „paměťový efekt“, oproti NiCd akumulátorům, (paměťový efekt nastává u NiCd akumulátorů v případě baterie není plně vybita, často do stejné úrovně vybití, předtím nežli je znovu nabita. Následkem toho dochází k výraznému snížení kapacity akumulátoru).
- U lithium-iontových článků se nevyskytuje tzv. „efekt líné batterie“ oproti NiMH. (tento efekt nastává za stejných okolností jako v případě paměťového efektu, projevu se poklesem pracovního napětí článku tzv. vybíjecího plató, důsledkem toho se snižuje výkon dodávaný akumulátorem).
- Neobsahují žádné toxické prvky, nezávadné vůči životnímu prostředí.
- Není nutné akumulátory udržovat opakovaným plným vybitím a nabitím.

- Snadné indikování stavu nabití akumulátoru dle výrazné změny napětí článku během vybíjení, přibližně 1 V.

1.1.2 Hlavní nedostatky lithium-iontových akumulátorů

- Lithiové akumulátory jsou velice náchylné na přebíjení a podvybíjení, musí proto obsahovat dodatečné řídicí elektronické obvody. Při poklesu napětí při vybíjení pod povolenou mez dochází k trvalému poškození akumulátoru.
- Vysoká minimální provozní teplota, - 20 °C oproti NiCd které mohou pracovat až do teploty - 40 °C. Všeobecně se přisuzuje jako příčina poklesu výkonu lithium-iontového akumulátoru při nízké teplotě, souběh několika faktorů: nízká vodivost elektrolytu, pomalá kinetika přenosu náboje, zvýšená rezistivita SEI (Solid Electrolyte Interface) vrstvy, nízká rychlost difúze lithných iontů do zrn aktivního elektrodového materiálu.
- Velká vnitřní rezistivita akumulátoru v porovnání s NiCd.
- Maximální vybíjecí proud limitovaný přibližně dvojnásobkem jmenovité kapacity (2C), u NiCd je možné dosáhnout vybíjecí proud až 20C, kde symbolem C je označován náboj pro vybíjení po dobu 1 hodiny.
- Stárnutí lithium-iontových akumulátorů je výraznější v případě, když nejsou používány. Skladovací doba by neměla překročit 6 měsíců od data výroby. Akumulátory by měly být skladovány při teplotě kolem 20 °C v částečně vybitém stavu, asi 40 % plného nabití akumulátoru.

Lithium-iontové akumulátory jsou neustále předmětem výzkumu a vývoje vedoucího k odstranění jejich nedostatků, optimalizací vlastností jakožto i samotného výrobního procesu. Proto jsou u nejnovějších modelů lithium-iontových akumulátorů výše uvedené nedostatky potlačeny či plně odstraněny. Například lithium-iontové akumulátory využívající jako kladný elektrodový materiál LiMnO_2 (lithium-mangan-oxid), dokáží dosáhnout vybíjecího proudu až 30 C. [8,9]

2. Záporné elektrodové materiály pro lithium-iontové akumulátory

2.1 Grafit jako záporný elektrodový materiál

Uhlík tvoří jak krystalickou tak amorfni formu. Grafit je jednou ze dvou krystalických forem uhlíku (alotropie uhlíku), další forma je diamant. Má velmi vysoký bod tání, přibližně 3500 °C taktéž je do značné míry také chemický stálý.

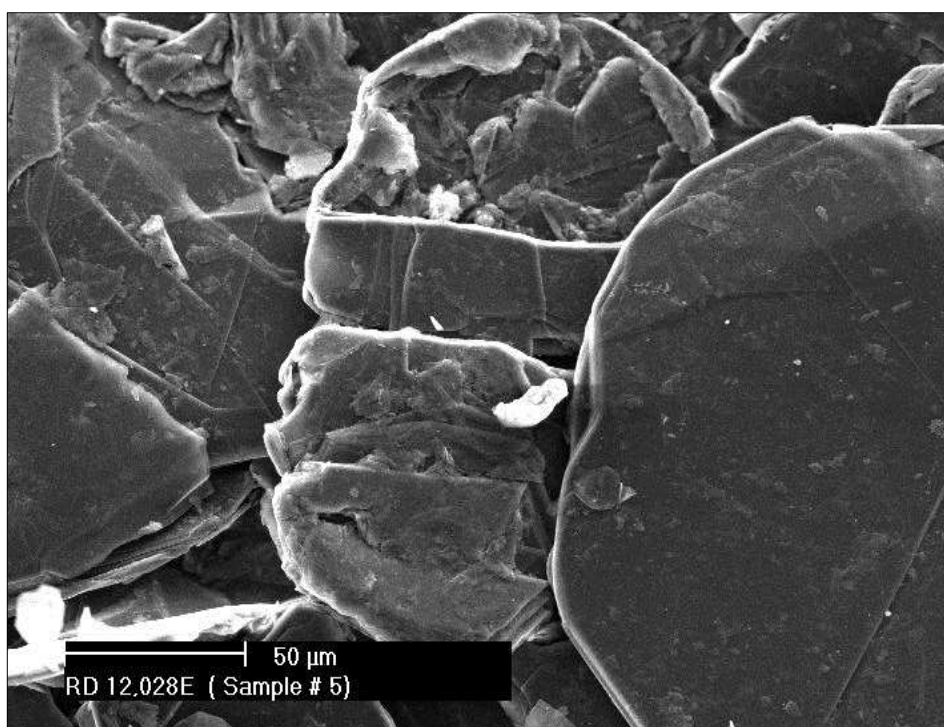
Grafit tvoří aktivní elektrodovou hmotu záporné elektrody všech dnes běžně vyráběných lithium-iontových akumulátorů. Jsou rozlišovány dva základní druhy grafitu a to přírodní a syntetický. Každý druh má své specifické vlastnosti, které mohou být výhodou v konkrétní aplikaci jako například anodové materiály pro lithium-iontové akumulátory, palivové články, těsnění apod. Běžný syntetický grafit nemá vlastností požadované pro použití v lithium-iontových akumulátorech, složitým procesem tepelného zpracování, mletí lze dosáhnout požadovaných vhodných vlastností pro lithium-iontové akumulátory. Takto připravený syntetický grafit je ale několikanásobně dražší nežli přírodní grafit mající obdobné fyzikální, morfologické a elektrochemické vlastnosti. Vývoj technologií pro proces zpracování a purifikaci přírodního grafitu produkuje vysoce krystalizovaný přírodní grafit, který je velmi dobře tepelně a elektricky vodivý. Cena za tunu syntetického grafitu (v roce 2013) vhodného

pro použití v lithium-iontových akumulátorech se pohybovala kolem 20 000 USD oproti přírodnímu grafitu, jehož cena za tunu se pohybovala kolem 6 000 USD.

Zdroje přírodního grafitu se nachází po celém světě, obvykle se dělí do tří základních kategorií:

2.1.1 Vločkový grafit

Vločkový nebo též šupinkový přírodního grafitu (flake graphite) se těží z karbonových slojí. Je pravděpodobně nejvíce známý, jeho podíl na trhu tvoří asi 55 %. Krystalická struktura bývá zastoupena v rozmezí od 80 % do 98 %. Z morfologického pohledu má materiál jasně patrný tvar šupinek či vloček různých velikostí od 2 μm do 800 μm . Velikost jednotlivých vloček je velmi důležitý parametr které výrazně ovlivňuje vlastnosti materiálu. Při těžbě a zpracování je důležité získat pokud možno co největší vločky, jejichž velikost může být při následném procesu zmenšena. Opačný postup, tedy výroba větších vloček z malých není možný. Na Obr. 2 je zachycena struktura vločkovitého grafitu pomocí SEM (Scanning Electron Microscope)



Obr. 2. Vločky přírodního grafitu. [10]

2.1.2 Žilní grafit

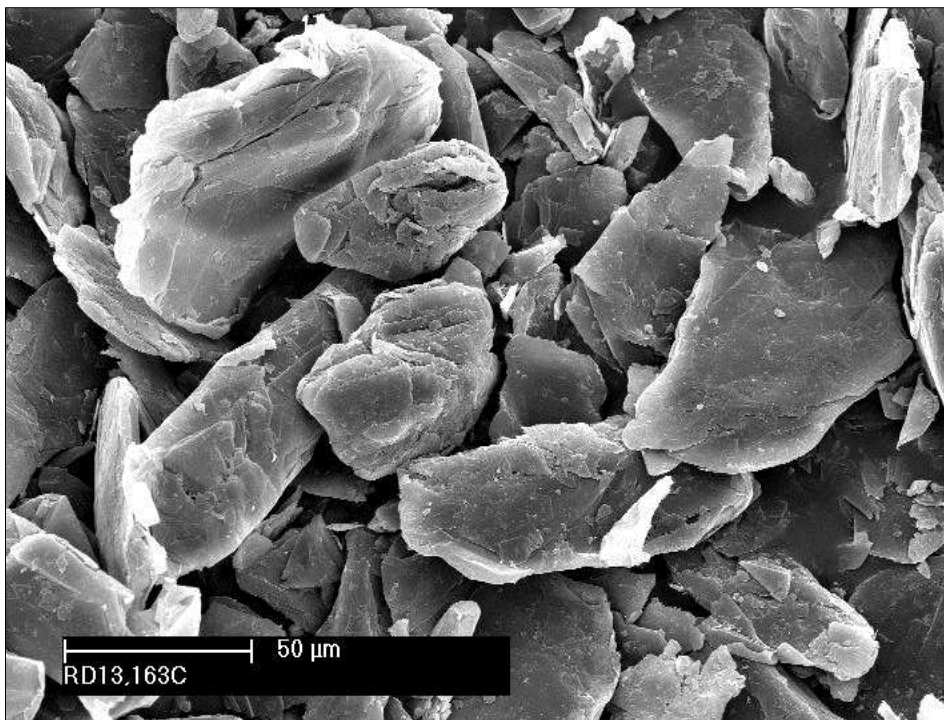
Nejvzácnější a komerčně nejcennější forma přírodního grafitu je žilní grafit. Vyznačuje se velmi vysokou čistotou a stupeň krystaliniky (míra hmotnostního podílu krystalických oblastí). V současné době se tento typ grafitu těží pouze na Srí Lance (Moorea). Tato forma je velmi ceněna jak z pohledu výrobců jelikož výrazně snižuje náklady na její zpracování, purifikaci a rafinaci, tak z pohledu spotřebitelů pro svoji kvalitu a vlastnosti. Na Obr. 3 níže je zobrazen vysoce krystalický grafitový valoun, na Obr. 4 je detailně zobrazena jeho struktura.

2.1.3 Mikrokrystalický (amorfní)

Amorfní grafit je z pohledu tepelné a elektrické vodivosti nejméně ceněný ale nejčastěji se vyskytující formou přírodního grafitu. Zabírá přibližně 60% podíl na trhu s grafitem, vyskytuje se s vysokým obsahem popela oproti ostatním formám přírodního grafitu. Amorfní grafit je často spojen s výskytem uhlí, obsahuje přibližně 70 % až 75 % uhlíku. Využívá se v různých aplikacích jako výroba oceli, maziv, těsnění, v lithium-iontových akumulátorech se používá jako přísada do elektrodových hmot, kde zabezpečuje dobrou vodivost aktivní elektrodové hmoty.



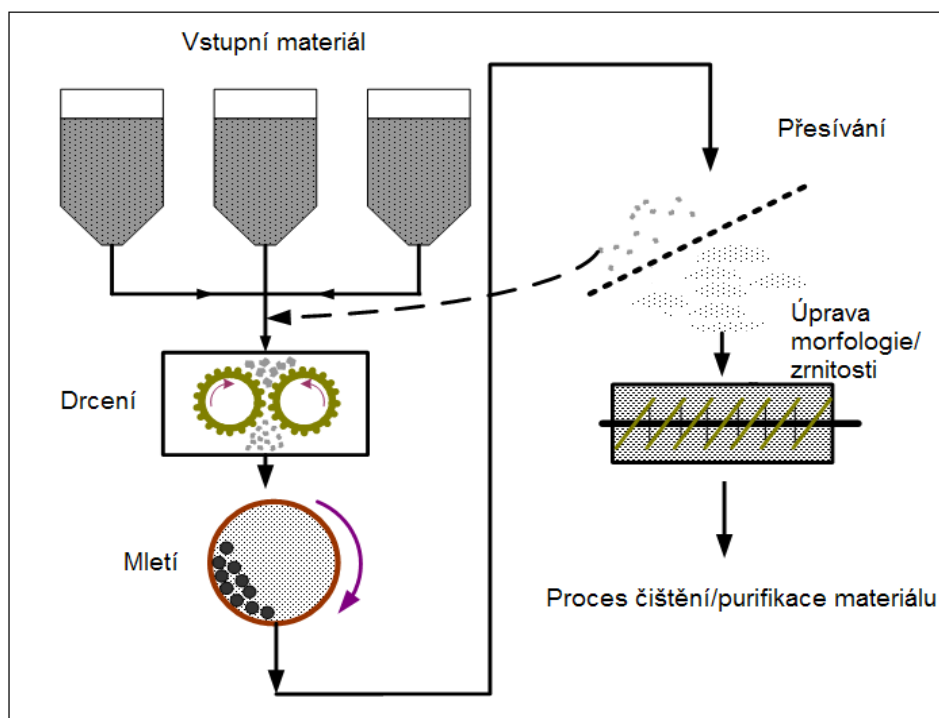
Obr. 3. Valoun přírodního žilního grafitu.[11]



Obr. 4: Vločky žilního grafitu. [10]

2.1.4 Výroba přírodního grafitu

Výroba přírodního grafitu probíhá v několika základních krocích jak je nastíněné na Obr. 5 níže. Oproti procesu výroby umělého (syntetického) grafitu má zpracování přírodního grafitu podstatně nižší počet procesních kroků nutných k dosažení ekvivalentních parametrů grafitu. Z toho důvodu je přírodní grafit podstatně levnější nežli umělý.



Obr. 5. Schéma procesu zpracování přírodního grafitu.[12]

Pro výrobu syntetického grafitu se používá různých prekurzorů, které lze rozdělit do dvou základních skupin podle původu, „měkký uhlík“ a „tvrdý uhlík“. Specifikace „měkký“ a „tvrdý“ nepopisují tvrdost materiálu ale schopnost uhlíkatého materiálu projít procesem grafitizace a vytvořit rozsáhlé anizotropní krystalické struktury. Z tohoto pohledu je vhodný měkký uhlík, který lze procesem tepelného žíhání do 2000 °C grafitizovat. Tvrdý uhlík nelze procesem tepelného žíhání grafitizovat (i při teplotách nad 3000 °C), případně pouze v malém měřítku. Rozeznáváme několik typů grafitu, tyto typy se běžně označují anglickými názvy „petroleum coke“, „pitch coke“, „needle coke“, „carbon black“. Měkký uhlík, prekurzor používaný pro výrobu syntetického grafitu se nazývá „coke“ (koks). Tento koks se vyrábí z různých organických prekurzorů jako asfalt, dehet, saze, antracit, černé uhlí procesem sintrace, žíhání při různých teplotách a environmentálních podmínkách.

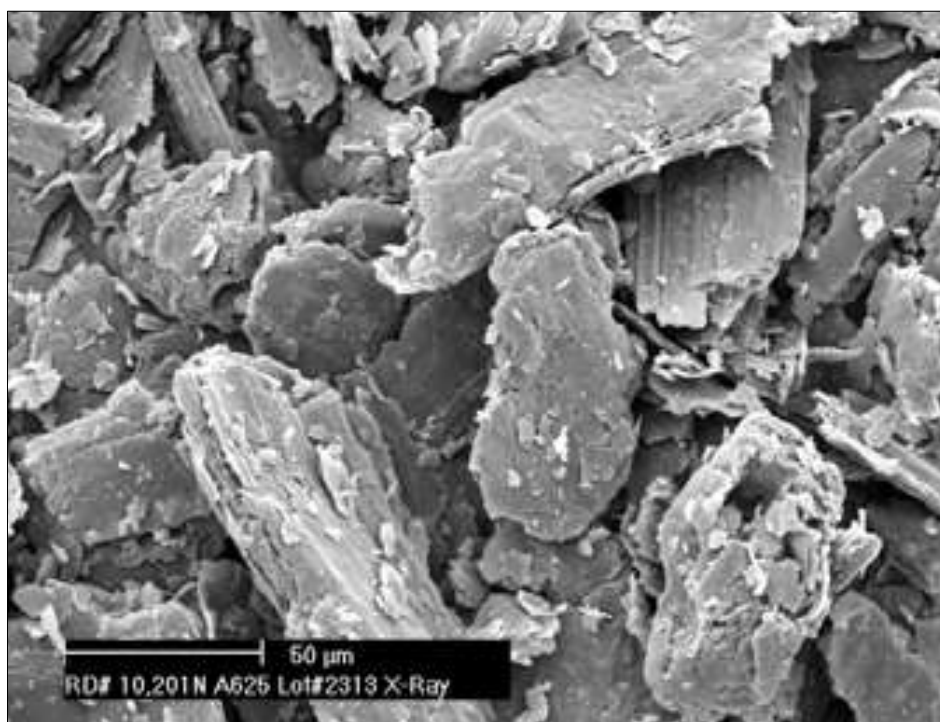
Z hlediska výroby syntetického grafitu pro lithium-iontové akumulátory je nejdůležitější petroleum coke, carbon black.

Petroleum coke je ve vztahu k množství nejprodukovanější druh koksů. Obsahuje široké rozmezí struktur od vysoce krystalického „needle coke“ s jehličkovou nebo šupinovou texturou, až po téměř izotropní carbon black. Vysoce anizotropní needle coke je na základě jeho struktury nenahraditelný prekurzor pro výrobu grafitových elektrodových materiálů. Díky rozsáhlým částem krystalické struktury, dostává needle coke vysokým požadavkům na kapacitu, elektrickou, tepelnou vodivost. Oproti tomu carbon black obsahuje pouze malé procento krystalických struktur, jeho hlavní složkou je elementární neuspořádaný uhlík.

Vyrábí se spalováním odpadních produktů po rafinaci ropy z uhlí (Antracit), případně plyných cyklických uhlovodíků (Ethyne C_2H_2) za přítomnosti kyslíku.

2.1.5 Syntetický grafit

Proces výroby syntetického grafitu je zjednodušeně popsán v následujícím odstavci. Základem pro výrobu petroleum coke je odpad který vzniká po zpracování surové ropy z které se rafinačním procesem odstraní všechny hodnotné a těkavé složky s nízkým bodem varu. Takto upravená surová ropa obsahuje asi 10 % až 20 % těkavých látek jako voda a organické sloučeniny. Tyto sloučeniny jsou během první fáze výroby syntetického grafitu odstraněny v kalcinační vysoušecí peci a vráceny zpět do procesu rafinace surové ropy. Druhou fází výroby syntetického grafitu z petroleum coke je zahřívání uhlíkatých zbytků v žíhacím bubnu kde dochází postupně k formování sp^2 hybridizovaných hexagonálních struktur v omezeném měřítku. Na konci procesu se získá kalcinovaný petroleum coke, který je základní surovinou pro výrobu syntetického grafitu. Tento kalcinovaný grafit může být dle potřeby smíchán se asfaltem, dehtem a podstoupit konečnou grafitizaci při teplotě nad $2500\text{ }^\circ\text{C}$. Proces konečné grafitizace trvá několik týdnů, přičemž velmi důležitá část ovlivňující konečný výsledek je etapa chlazení. Takto získaný syntetický grafit má velmi přesnou krystalickou strukturu oproti původnímu materiálu, z kterého vzniknul, tedy amorfnímu uhlíku představující odpadní zbytek po rafinaci surové ropy. Následně se syntetický grafit upravuje do požadované struktury procesem drcení, mletí, přesívání, tak aby výsledný materiál měl požadovanou morfologii (různé velikosti a tvary zrn, granule či prášek) viz Obr. 6. Syntetický grafit má své výhradní postavení v oblasti výroby elektrod do elektrických obloukových pecí, určených k tavení kovů díky svým konzistentním vlastnostem.



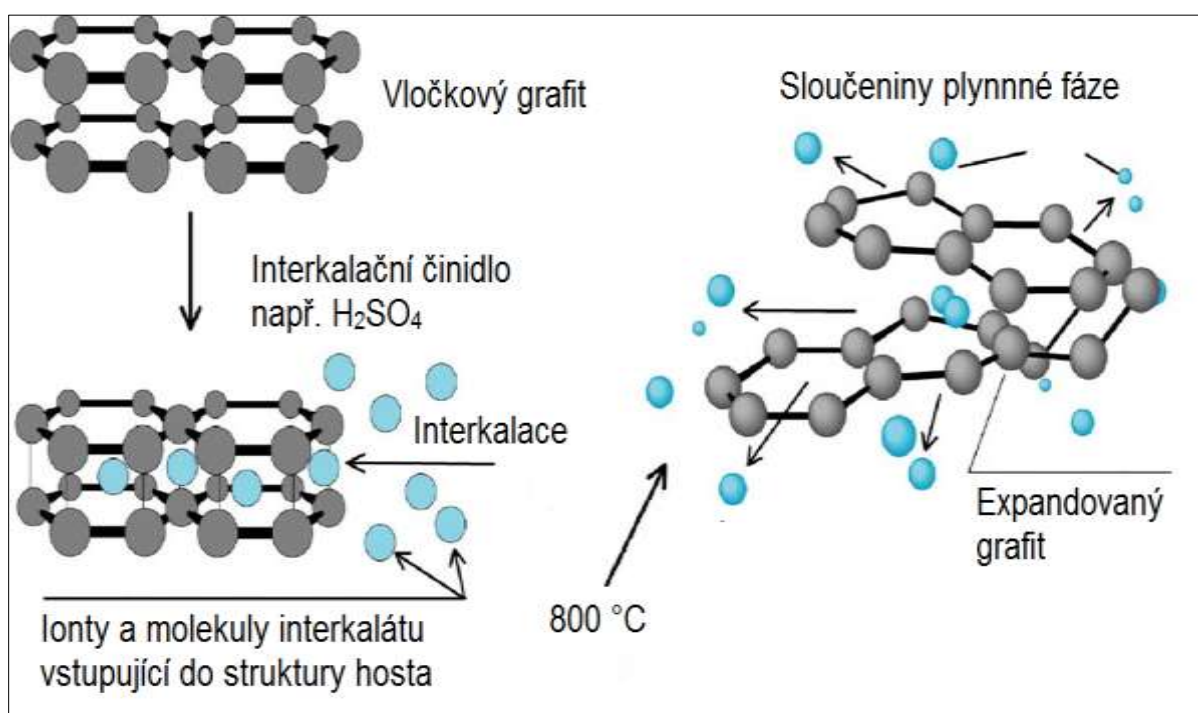
Obr. 6. Vločky umělého grafitu, vyrobené z petroleum coke. [10]

Jak syntetický tak přírodní grafit mají své výhody a nevýhody vztažené k jejich aplikačnímu využití. V oblasti lithium-iontových akumulátorů má ovšem přírodní grafit velkou výhodu

v podobě nízké výrobní ceny. Syntetický grafit v kvalitě vhodné pro anody se používá u tzv. „high-end“ akumulátorů, kde nevadí jeho vyšší cena. Předpovědi očekávají majoritní podíl přírodního grafitu v oblasti lithium-iontových akumulátorů na úkor syntetického grafitu v příštích desetiletích.

2.1.6 Expandovaný grafit

Dalším druhem grafitu je tzv. expandovaný grafit (někdy též nabobtnaný grafit), jedná se o grafit se sníženou hustotou. Snížení hustoty lze dosáhnout pomocí oddělení (zvětšení vzdálenosti) jednotlivých grafénových vrstev v struktuře grafitu, touto změnou grafit „nabobtná“ a zvětší svůj objem až 300 krát. Je uměle vytvořenou interkalární sloučeninou grafitu, která se rozšiřuje nebo exfoliuje při zahřátí. Tento materiál je vyráběn úpravou vločkovitého (flake) grafitu s různými interkalačními činidly. Činidlo interkaluje mezi grafénové vrstvy struktury grafitu a tvoří s nimi stabilní ne stochiometrickou sloučeninu. Pokud jsou tyto sloučeniny vystaveny rychlému zvýšení teploty za přítomnosti vzduchu, dochází k rozkladu těchto sloučenin na produkty plynné fáze, což má za následek zvýšení tlaku mezi jednotlivými grafénovými vrstvami viz Obr. 7. Tento tlak vyvíjí dost síly nato, aby od sebe odtlačil grafénové roviny ve směru osy „z“. Výsledkem je mnohonásobné zvětšení objemu grafitu, snížení objemové hustoty, a přibližně 10 násobné zvýšení měrného povrchu.



Obr. 7. Schéma procesu výroby expandovaného grafitu z vločkovitého přírodního grafitu. [13]

Proces výroby expandovaného grafitu se může lišit v mnoha výrobních krocích, ovšem základem je vždy interakce grafitu s oxidačním činidlem a interkalátem. Jako interkalační činidlo pro grafit lze použít celou řadu chemických sloučenin např. halogenidy, alkalické kovy, sírany, nitry, chlorid hlinitý, chlorid železitý, organické kyseliny apod. Nutnou součástí procesu je úprava grafitu oxidačním činidlem, oxidační činidlo způsobuje odebrání elektronů z uhlíku v povrchových grafitových vrstvách na C^{+I} . Tato oxidace grafitu snižuje jeho aktivační energii a vytváří tak vhodné podmínky pro redukcí grafitu anionty působením interkalačních činidel (např. aniontem kyseliny sírové SO_4^{-II} nebo dusičné NO_3^{-I}). Mezi hlavní

faktory ovlivňující velikost expanze grafitu jsou velikost částic (vloček) grafitu určeného k expanzi a teplota, která zabezpečuje jeho roztažení resp. především rychlost změny teploty. Během ohřevu (teploty 800 °C až 950 °C) přechází interkalát z pevné či tekuté fáze do plynné fáze při této změně stavu dochází k zvětšení objemu interkalátu přibližně 1000 krát. Při pomalé změně teploty dochází k malé v některých případech i k nulové expanzi grafitu, jelikož nebyla splněna mezní podmínka pro množství vzniklé plynu nutného k expanzi. Velikost částic je stejně důležitý řídicí parametr, všeobecně lze říci, že větší částice dosahují vyšší expanze nežli malé. Malé částice obsahují malé množství interkalantu (plynu) a relativně velkou plochu kterou tento plyn může uniknout, naproti tomu, velké částice obsahují mnohonásobně větší množství plynu který uniká relativně malou plochou. Z tohoto důvodu dochází k vyšším tlakům uvnitř větších částic, tudíž k vysoké míře expanze. Výsledný expandovaný grafit je zobrazen na Obr. 8 níže.

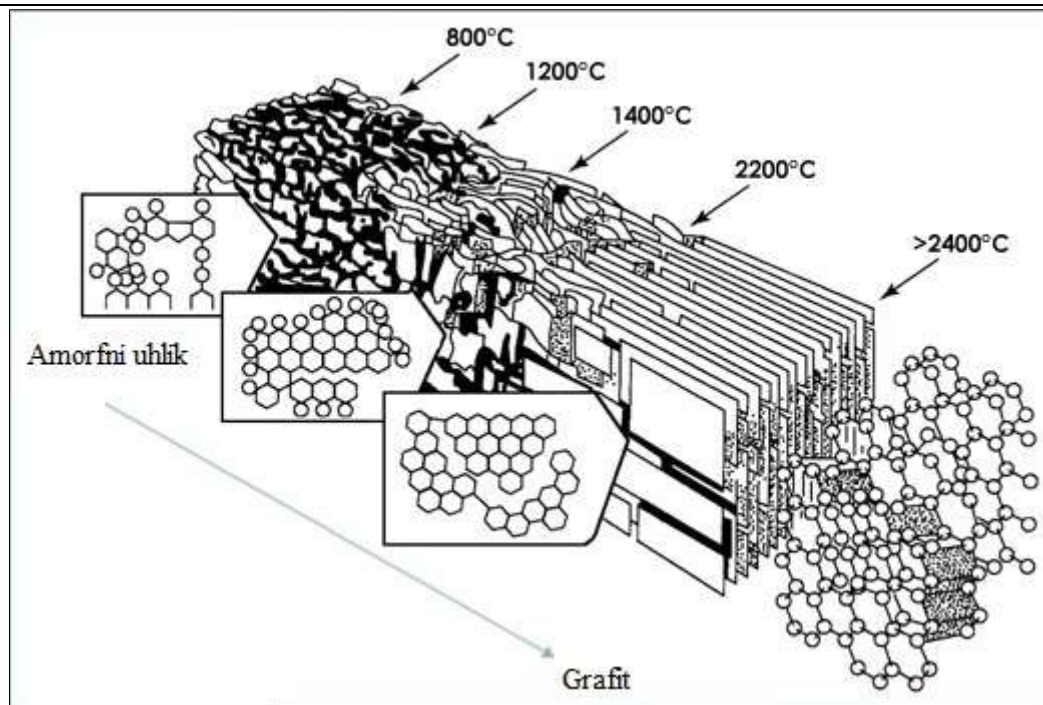


Obr. 8. Mikroskopické zobrazení částic expandovaného grafitu. [13]

Aplikace expandovaného grafitu zahrnují retardéry hoření, těsnění (gufera), vodivá plniva, slévárenské a gumárenský produkty a částečně i jeho použití v akumulátorech.

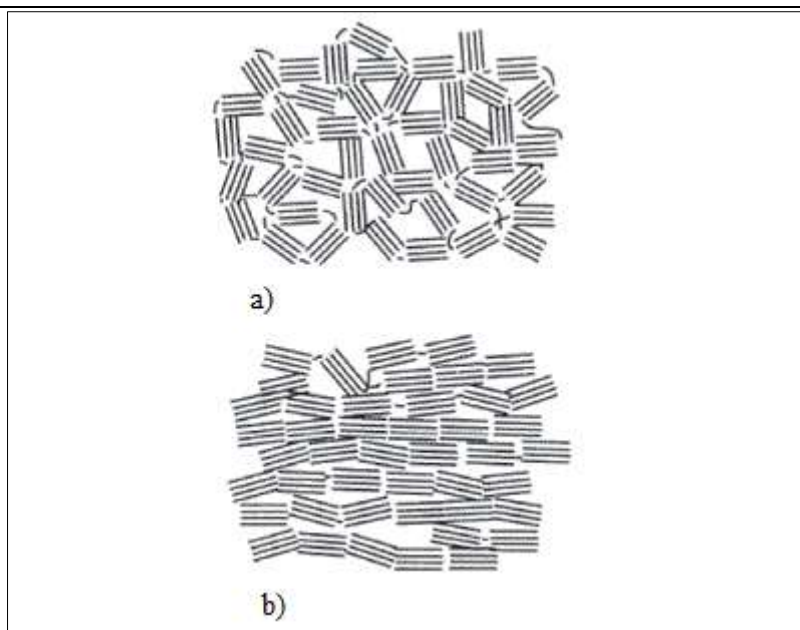
2.1.7 Proces grafitizace

Při zpracování uhlíkatých materiálů (jak přírodních tak i syntetických) do podoby grafitu využíváme proces grafitizace. Tento proces zahrnuje především vysokoteplotní úpravu za upravených podmínek např. za snížené přítomnosti vzduchu, tlaku či přidání různých aditiv jako živic (dehet and asphalt), které plní funkci uhlíkatého pojiva. Základem grafitizace je vždy vysokoteplotní žíhání jak to naznačuje Obr. 9 níže.



Obr. 9. Schématické znázornění grafitizace uhlíku. [15]

Z pohledu grafitizace lze vstupní prekurzory klasifikovat jako „tvrdý“ a „měkký“ uhlík, tyto pojmy byly poprvé popsány a zavedeny Rosalindou Franklin v roce 1957. Na Obr. 10 níže jsou oba typy modelovány, struktura obsahuje malé krystalické mikro-jednotky, kterou obsahují několik planárních hexagonálních vrstev. Tyto jednotky jsou mezi sebou spojeny pomocí slabých příčných chemických vazeb kde jsou přibližně v paralelní uspořádání. Transformace (grafitizace) měkkého uhlíku je dosti dobře možná a relativně jednoduchá. Naproti tomu jednotky tvrdého uhlíku jsou orientovány nahodile a chemická spojení jsou dosti silná aby bránila posunu jednotlivých mikrokystalických jednotek do paralelního uspořádání. Z tohoto důvodu je tvrdý uhlík velmi obtížné grafitizovat.

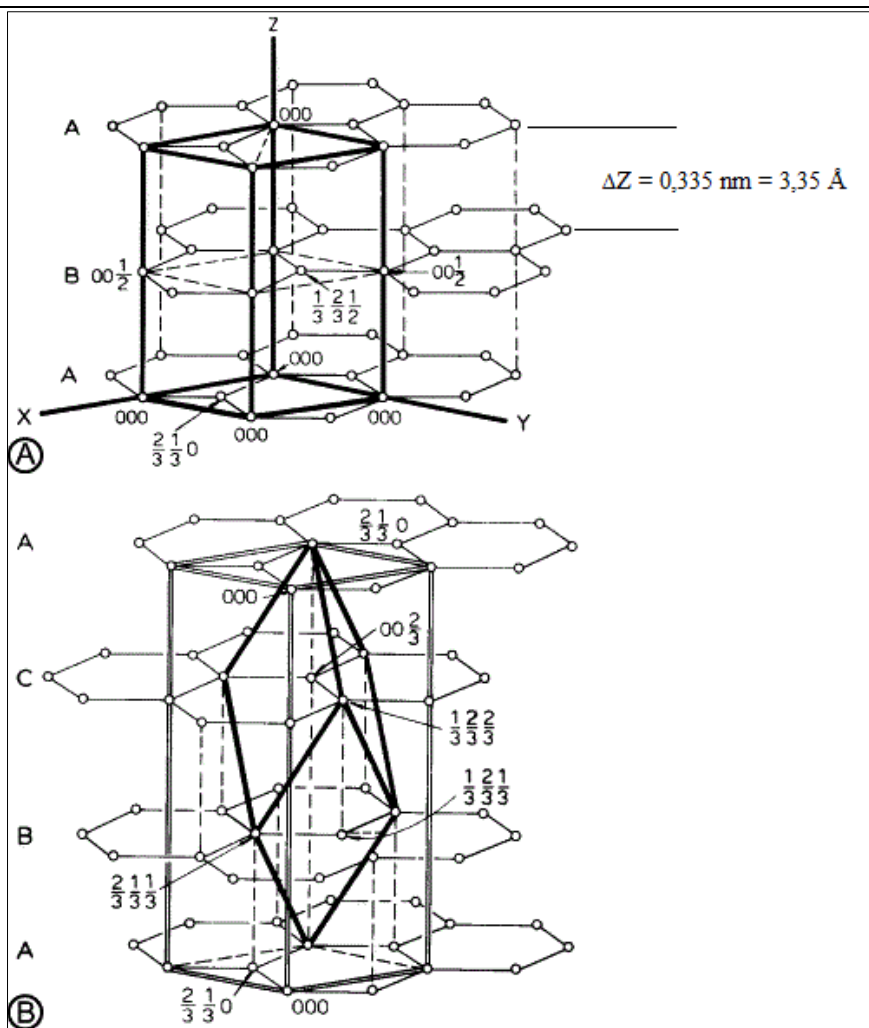


Obr. 10. Tvrdý uhlík a) a měkký uhlík b) [16]

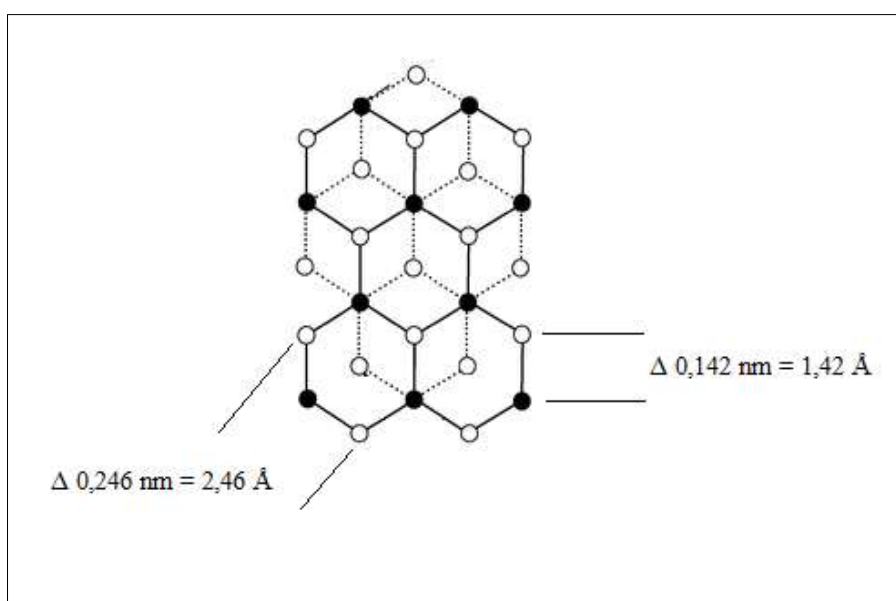
2.1.8 Krystalová struktura grafitu a chemické vazby

Atomy uhlíku tvořící grafit jsou uloženy v hexagonální (šesterečné) krystalové struktuře. Tato struktura je tvořena grafénovými rovinami tzv. sheet, tyto roviny jsou tvořeny monovrstvou atomů uhlíku. Tyto vrstvy se na sebe skládají v různém pořadí, jak naznačuje Obr. 11 níže.

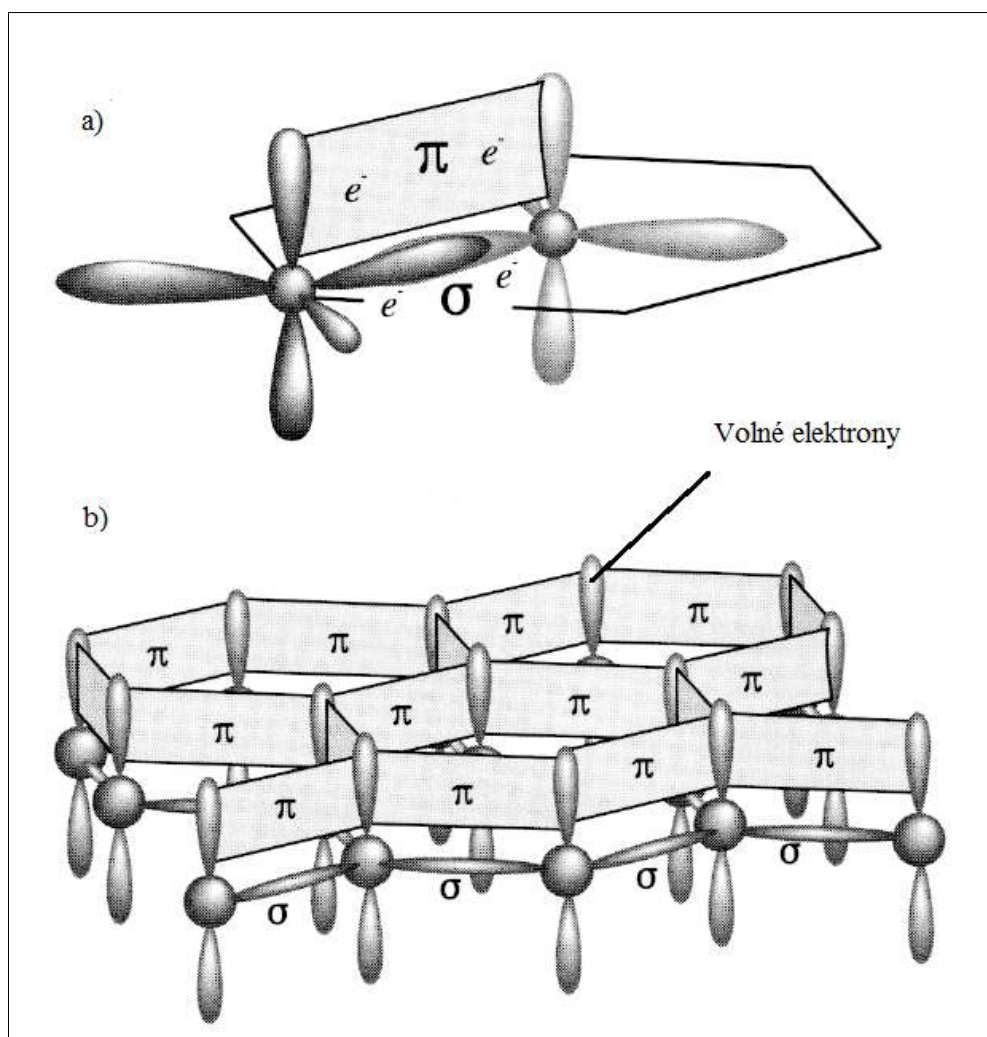
Grafénové vrstvy jsou mezi sebou vázány pomocí slabých Van der Waalsových elektrostatických sil. Jednotlivé atomy uhlíku jsou mezi sebou spojeny kovalentní chemickou vazbou o vzdálenosti $l = 0,142 \text{ nm} = 1,42 \text{ \AA}$ viz Obr. 12. Atomy uhlíku ve struktuře grafitu jsou spojeny kovalentní, nepolární vazbou určenou hybridizací sp^2 . Tato vazba umožňuje vytvoření elektronového prstence (oblaku) nad jednotlivými hexagonálními strukturami grafitu. Každý atom uhlíku přispívá do sdíleného elektronového oblaku jedním elektronem, tento elektron není vázán k atomu a může se volně pohybovat po prstenci i mimo něj v rámci grafénové roviny. Tedy každý hexagonální prstenec přispívá (sdílí) 6 volných elektronů. Atomy uhlíku jsou mezi sebou vázány σ -sigma vazbou, zbývající volný elektron je uložen v π -pi orbitalu viz Obr. 13 níže. Grafit je dobrý tepelný a elektrický vodič. Elektrická rezistivita grafitu vykazuje směrovost – anizotropii, ve směru grafénových rovin je měrný elektrický odpor přibližně $\rho = 1 \cdot 10^{-8} \text{ \Omega.m}$. V případě rezistivity mezi jednotlivými paralelně uspořádanými grafénovými rovinami je hodnota vyšší $\rho = 3 \cdot 10^{-3} \text{ \Omega.m}$. Při srovnání s měrným elektrickým odporem mědi, který je $\rho = 1,68 \cdot 10^{-8} \text{ \Omega.m}$ je grafén prakticky stejně elektricky vodivý.



Obr. 11. Prostorové uspořádání grafitových mřížek A) šesterečná primitivní buňka, B) klencová buňka. [17]



Obr. 12. Vzdálenosti jednotlivých atomů uhlíku v rovině grafenu.



Obr. 13. Chemická vazba atomů uhlíku v grafénové rovině. [18]

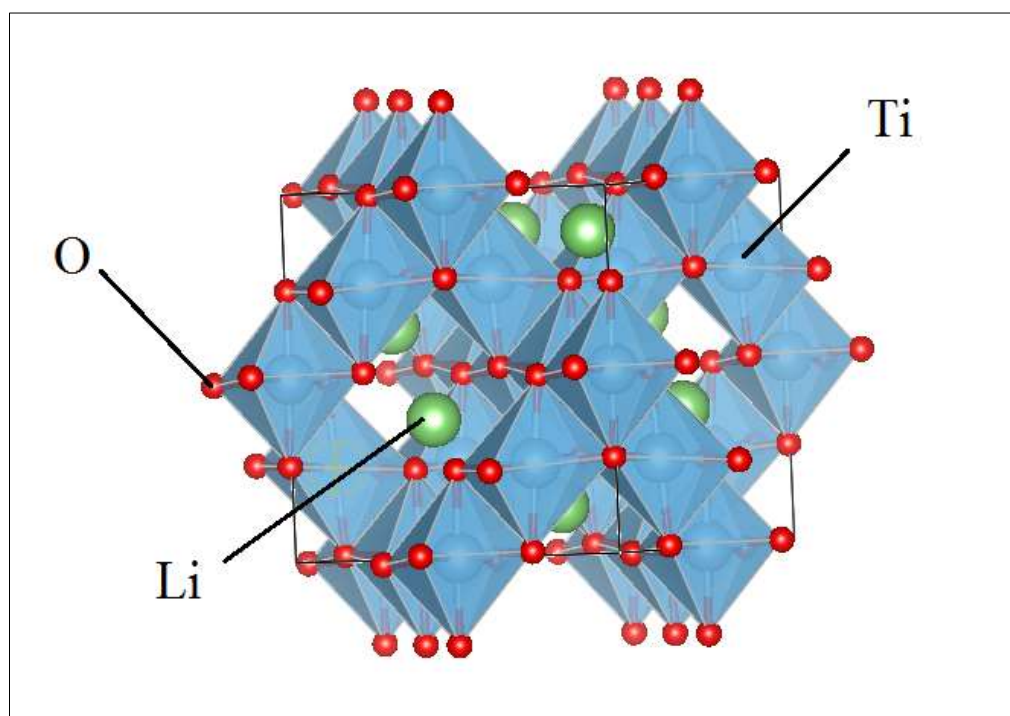
2.2 Lithium-titanát jako záporný elektrodový materiál

Tento moderní elektrodový materiál pro záporné hmoty lithium-iontových akumulátorů se dnes komerčně používá jen v omezené míře, jeho zastoupení v produkci lithium-iontových akumulátorů tvoří přibližně pouze 3 %. Zbýlých 97 % zabírá grafit, důvod je především cena, Lithium-titanát (dále LTO) má asi o polovinu vyšší cenu na jednotku kapacity nežli grafit. Ve srovnání s grafitem nemá LTO vrstvenou strukturu, ale strukturu typu spinel viz Obr. 14 níže. LTO materiál patří do skupiny titaničitých keramických materiálů s obecným vzorcem $A_xTi_xO_x$ kde A představuje kovový kationt. Krystalizuje v krychlové (kubické) soustavě, krystaly krychlové soustavy mají nejvíce rovin souměrnosti což udává jejich silnou anizotropii. Na krystalech LTO materiálu jsou plochy tvořeny pravidelnými oktaedry (osmistěny) v případě lithiované (nabitě) hmoty – $Li_7Ti_5O_{12}$ viz Obr. 14 a tetraedry (čtyřstěny) v případě vybitého (delithiovaného) materiálu – $Li_4Ti_5O_{12}$. Zjednodušený zápis poloreakce LTO materiálu při nabíjení a vybití viz rovnice (12) níže.



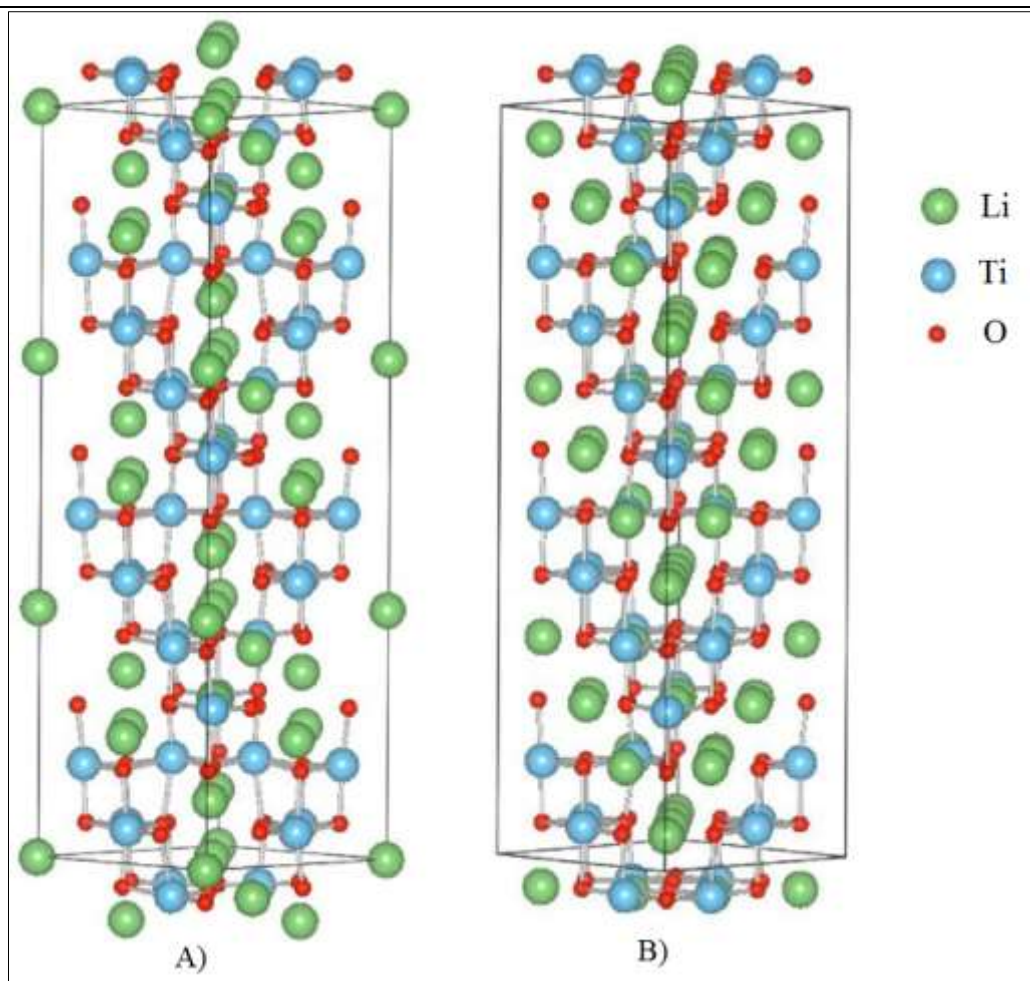
Na Obr. 15 jsou zobrazeny základní buňky pro nabitý (lithiovaný) a nenabitý (delithiovaný) LTO materiál.

Ve srovnání s grafitem má LTO materiál mnoho zásadních výhod především ve stabilitě (cyklovatelnosti), při lithiaci (nabíjení) a vybíjení (delithiaci) dochází velmi malým objemovým změnám, přibližně 2 % oproti až 20 % změně objemu v případě grafitu. LTO materiál je schopný poskytnout podstatně větší proudy, aniž by docházelo k nežádoucímu ohřevu a rozkladu materiálu. Tato schopnost vychází z faktu, že plně lithiovaný (nabitý) LTO materiál má asi 7krát nižší tepelný tok (383 J.g^{-1}) oproti lithiovanému grafitu (2700 J.g^{-1}). LTO materiál je schopný udržet stabilní kapacitu i při vysokých zatěžovacích proudech spolu s dlouhodobou stabilitou a bezpečností.



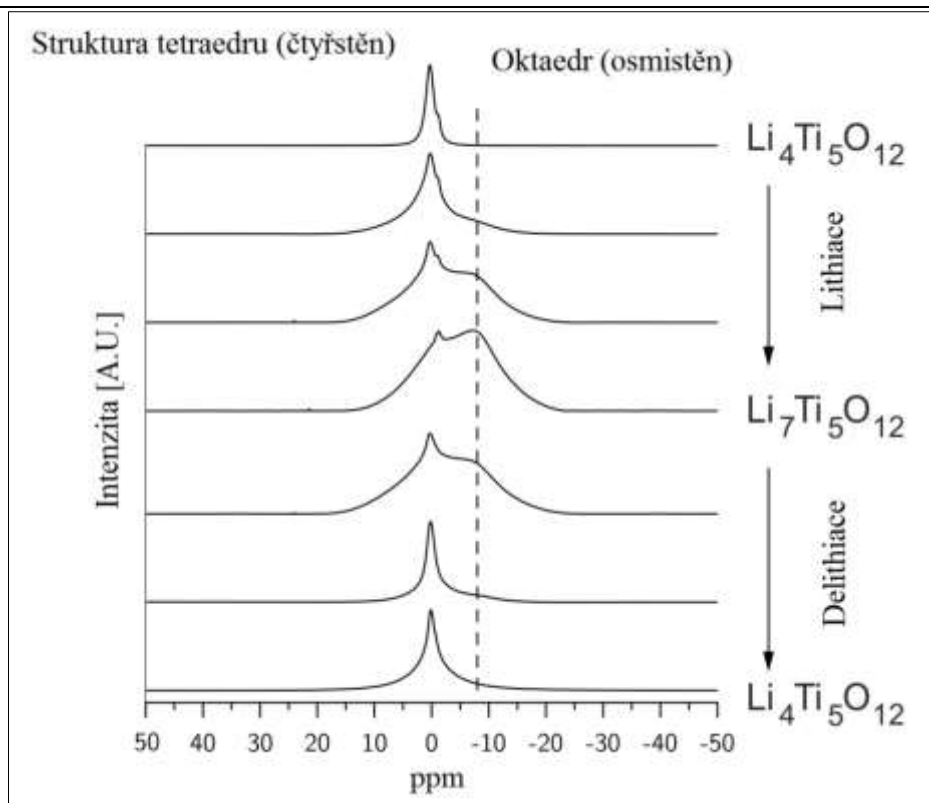
Obr. 14. – Lithium Titanát (LTO) vyskytující se v krystaly krychlové soustavě, jeho stěny jsou tvořeny pravidelnými osmistěny.[19]

Mezi další důležité parametry patří teoretická kapacita, LTO materiál dosahuje 175 mA.h.g^{-1} viz rovnice (11) výše, tato kapacita je přibližně poloviční ve srovnání s grafitem. Interkalační potenciál LTO materiálu je $1,5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ což je oproti grafitu který má pracovní potenciál umístěn kolem $0,15 \text{ V vs. Li/Li}^+$ podstatně výše. Toto vysoké pracovní napětí LTO vede při použití se standardními kladnými (katodovými) materiály k snížení napětí článku a tedy i jeho potenciálního výkonu. Tento nedostatek může být eliminován prostřednictvím vysokonapěťových katodových) materiálů, tzv. 5V materiálů jako např. $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ (Lithium-Cobalt-Mangan-Oxid).



Obr. 15. Na obrázku A) je zobrazen nenabitý (delithiovaný) LTO materiál s molekulovým vzorcem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, na obrázku B) je zobrazena základní buňka nabitého (lithiovaného) LTO se vzorcem $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [19]

Na Obr. 16 níže je zachycen průběh změny struktury LTO materiálu během nabíjení (lithiace) a vybíjení (delithiace) pomocí Ramanovy spektroskopie.



Obr. 16. Znárodnění pomocí Ramanových spekter ukazuje na změnu vnitřní struktury z pravidelného čtyřstěnu na osmistěn.[20]

3. Záporná elektroda lithium-iontových akumulátorů na bázi grafitu

Záporná elektroda, též anoda, je dle definice označována ta elektroda, na které dochází k oxidaci. Naproti tomu jako kladná elektroda, též katoda je označována elektroda, na které dochází k redukci. V případě primárního článku (opakovaně nenabíjitelného) je popsáno označení elektrod a procesů dostačující, v případě sekundárního článku je situace složitější.

U sekundárního článku existují dvě operační fáze a to nabíjení a vybíjení.

Při nabíjení sekundárního článku dochází na záporné elektrodě k redukci – tedy katodickému ději, v tomto případě je tedy anoda katodou. Obdobně je tomu pro kladnou elektrodu, kde při nabíjení dochází k oxidaci, tedy anodickému ději tudíž je při nabíjení katoda anodou. Proto je vhodnější používat jednoznačné výrazy „kladná, resp. záporná elektroda“ místo výrazů „anoda – katoda“. Na základě konvence je anodický děj označen pro oxidační proces a katodický děj označen pro redukční proces.

V případě záporné elektrody v lithiu-iontovém akumulátoru dochází k interkalaci lithných iontů (kationtů Li^+) do struktury hostitele. Jako hostitel lithných iontů se nejčastěji mezi komerčně dostupnými lithium-iontovými akumulátory používá grafit. Grafit umožňuje inzerci lithných iontů do své struktury (mezi grafénové roviny) jak naznačuje Obr. 17. Tyto ionty jsou následně redukovány jedním elektronem z vnějšího obvodu na Li^0 .

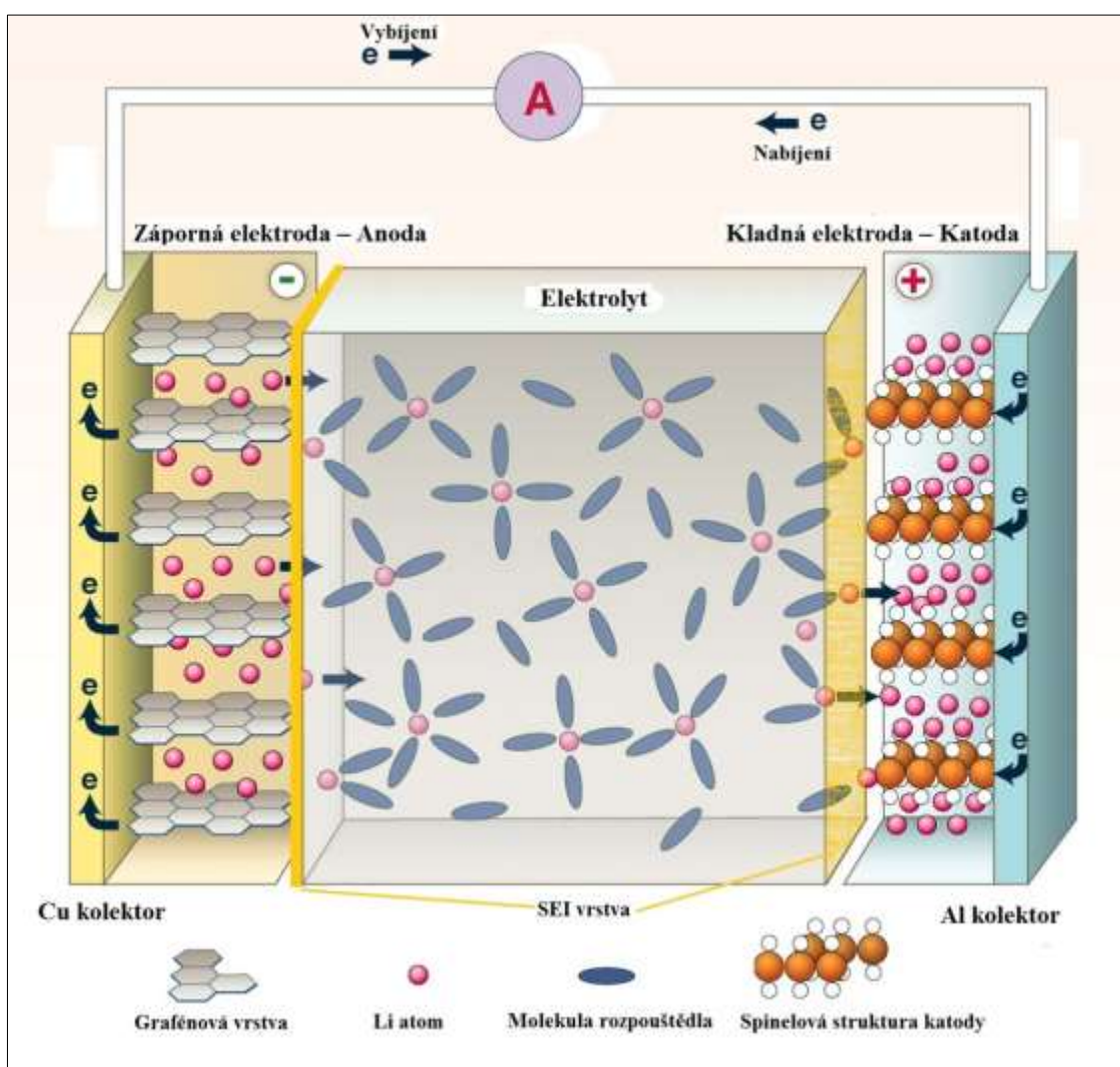
Interkalace je označení pro proces při kterém je iont nebo molekula (host) vpravován do struktury hostitelské mřížky (hostitele). Struktura hostitele zůstává v systému host-hostitel neboli v interkalační sloučenině (interkalátu) stejná. Tedy nedochází ke změně oxidačních

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

čísel (mocností) mezi interagujícími účastníky. Například při vzniku nestechiometrické sloučeniny LiC_6 dochází pouze k redukci lithných kationtů, $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^0$ (hosta), oxidační stav grafitu (hostitele) zůstává stejný, jako byl výchozí.

Oproti tomu chemická reakce (též konverze) označuje proces, při kterém dochází k zanikání původních vazeb mezi atomy v molekulách původní látky a vzniku nových vazeb mezi atomy v molekulách nových látek. Tedy dochází ke změně oxidačních stavů hosta i hostitele. V případě chemické reakce křemíku (Si) s lithiem (Li) dochází ke vzniku různých stechiometrických fází Li_xSi_y , např. $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Princip typického lithium-iontového akumulátoru založeného na grafitové anodě a spinelové struktuře katody je zobrazen na Obr. 17 níže. Zjednodušeně: jedná se o přesouvání lithných atomů ze jedné elektrody do druhé v závislosti na cyklu (nabíjení nebo vybíjení), v angličtině se touto systému říká „rocking chair“ – houpačí křeslo. [21 – 24]



Obr. 17. Princip lithium-iontového článku.[25]

Redoxní chemické reakce probíhající v lithium-iontovém akumulátoru mohou být rozděleny z pohledu nabíjecího a vybíjecího cyklu akumulátoru. Zápis jednotlivých poloreakcí je uveden v rovnicích 1 až 5 níže. Rovnice popisují reakci při použití nejběžnějších elektrodových

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

materiálů pro lithium-iontové akumulátory, LiCoO_2 (kobaltitan lithný) – kladná elektroda, C_6 (grafit) – záporná elektroda.

Nabíjení lithium-iontového akumulátoru lze popsat pomocí následujících elektrochemických poloreakcí

Kladná elektroda – katoda



Záporná elektroda – anoda

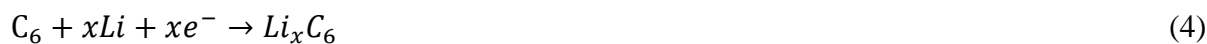


Vybíjení lithium-iontového akumulátoru

Kladná elektroda – katoda



Záporná elektroda – anoda



Souhrnná chemická reakce probíhající v lithium-iontovém akumulátoru



Jak již bylo uvedeno dříve, sloučenina LiC_6 , která nemá pevné slučovací poměry je charakterizována jako nedaltonická (Berthollidova) sloučenina. Z tohoto důvodu nemohou být vyjádřeny oxidační stupně, uhlíkové atomy tvořící krystalickou strukturu grafitu se při redukci lithných kationtů Li^+ neoxidují, pracují pouze jako vodiče mezi lithnými kationty a vnějším obvodem (zdrojem elektronů).

Každá z výše uvedených poloreakcí se vyznačuje svým typickým (standardním) elektrodoým potenciálem E^0 , též nazývaným redoxní potenciál.

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad [\text{V}] \quad (6)$$

kde

ΔG standardní volná Gibbsova energie [J]

n počet vyměněných elektronů v reakci (náboj elektronu $e = 1,602\,176\,565 \cdot 10^{-19}$ C)

F Faradayova konstanta ($96485, 3365$ C.mol⁻¹)

Standardní elektrodoým potenciál, jak jej popisuje rovnice (6) výše je uváděn vůči potenciálu standardní vodíkové elektrody, H_2 za normovaných podmínek. Za tyto standardní podmínky se považuje teplota $t = 25$ °C, parciální tlak $101\,325$ Pa a molární koncentrace všech roztoků

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

1 mol.l^{-1} . Pokud nastanou nestandardní podmínky reakce, je třeba použít Nernstovu rovnici (7). Tato rovnice popisuje výsledný elektrodový potenciál poločlánku. Tento potenciál je složen ze standardního elektrodového potenciálu (za standardních podmínek) – první člen rovnice a z nestandardního potenciálu (za nestandardních podmínek) – druhý člen rovnice.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_o}{a_r} \quad [\text{V}] \quad (7)$$

kde

R molární plynová konstanta ($8,31441 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T termodynamická teplota [K]

a_o aktivita oxidované složky

a_r aktivita redukované složky

Výsledný potenciál celého článku se vypočítá jako součet potenciálů obou elektrod viz rovnice (8) níže. Tento výsledný elektrochemický potenciál E [V] se taktéž nazývá elektromotorické napětí značené U [V].

$$E_{\text{článku}} = E_{\text{Kladna elektroda}} + E_{\text{Zaporna elektroda}} \quad [\text{V}] \quad (8)$$

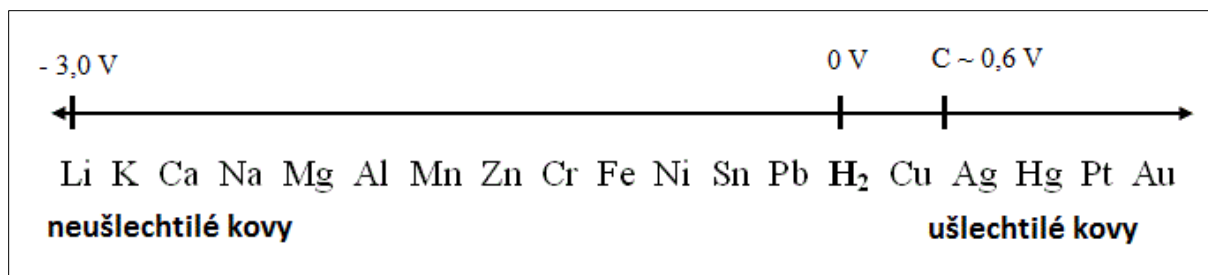
kde

$E_{\text{článku}}$ je výsledný elektrochemický potenciál (napětí) článku

$E_{\text{Kladna elektroda}}$ potenciál redukované složky

$E_{\text{Zaporna elektroda}}$ potenciál oxidované složky

V případě poločlánku dosadíme do rovnice za potenciál kladné či záporné složky 0 V reprezentující potenciál standardní vodíkové elektrody (SHE – Standard Hydrogen Electrode). Tento potenciál představuje mezní referenční hodnotu za standardních podmínek. Pro určení zdali potenciál standardní vodíkové elektrody bude vystupovat v posuzované reakci jako kladná elektroda – katoda nebo záporná elektroda – anoda poslouží empiricky stanovená řada standardních elektrochemických potenciálů viz Obr. 18. Tuto řadu sestavil Nikolaj Nikolajevič Beketov na počátku 20. Století.[26]

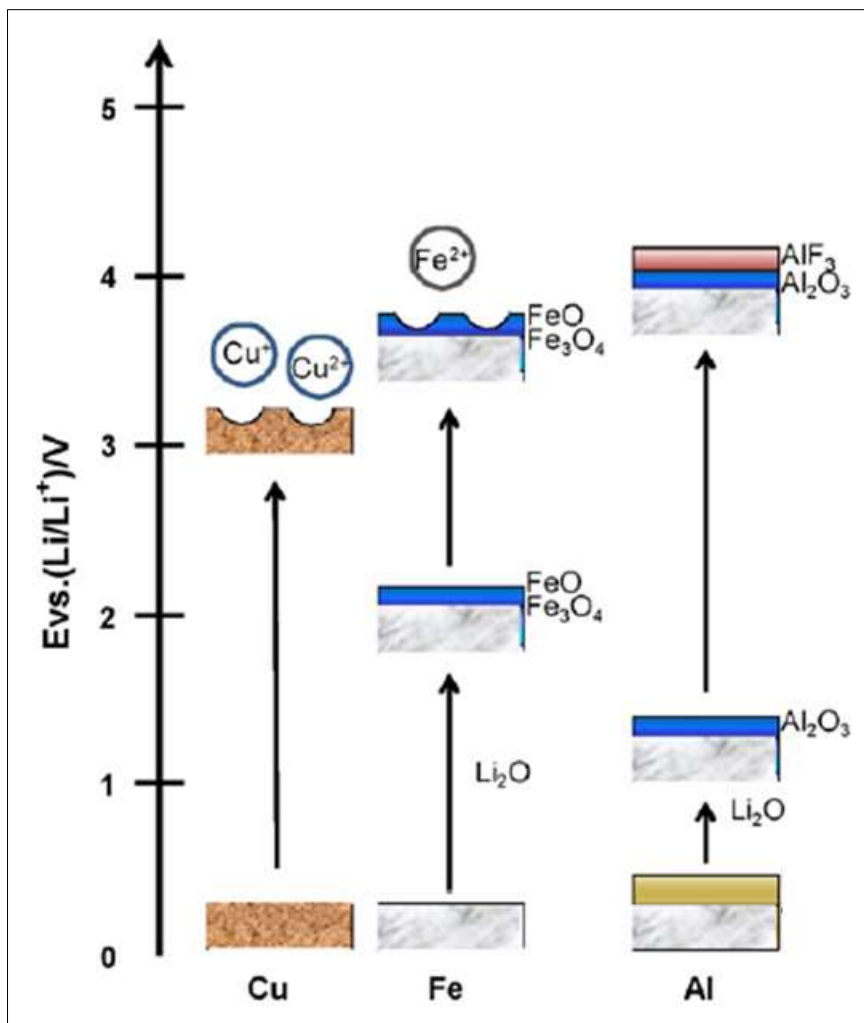


Obr. 18. Beketovova řada standardních elektrochemických potenciálů.

Referenčním bodem je standardních elektrochemický potenciál vodíku H_2 , Kov stojící vlevo od vodíku je schopen kov (v kladném oxidačním stavu) stojící vpravo zredukovat a sám se oxiduje. Kov (v kladném oxidačním stavu) stojící vpravo je schopen kov stojící vlevo zoxidovat a sám se redukuje. Dále pak Kov stojící vlevo - před vodíkem je schopen vodík (v kladném oxidačním stavu) zredukovat (např. z kyselin) a sám se oxiduje. Kovy stojící velmi

daleko před vodíkem ho zredukují i z vody. Kov (v kladném oxidačním stavu) stojící vpravo - za vodíkem je schopen vodík zoxidovat a sám se redukuje.

Z důvodu rozdílných pracovních potenciálů kladné a záporné elektrody jsou použity různé druhy kovu představující elektronový kolektor viz Obr. 17. U kladné elektrody je kolektor tvořen hliníkem (Al), u záporné elektrody je kolektor tvořen mědí (Cu). V případě mědi, která vystupuje jako kladná elektroda s vysokým oxidačním potenciálem, dochází k uvolňování (rozpuštění) Cu^+ a Cu^{2+} kationtů do roztoku z nepasivovaného povrchu. Z tohoto důvodu se měď používá jako záporný elektrodový kolektor. Na Obr. 19 níže je zobrazen přehled chemických procesů, ke kterým dochází na površích kovů při různých potenciálech, vztaženo k potenciálu kovového lithia. [27]



Obr. 19. Diagram pasivace kovů v karbonátových rozpouštědlech s lithnou solí LiPF₆. [28]

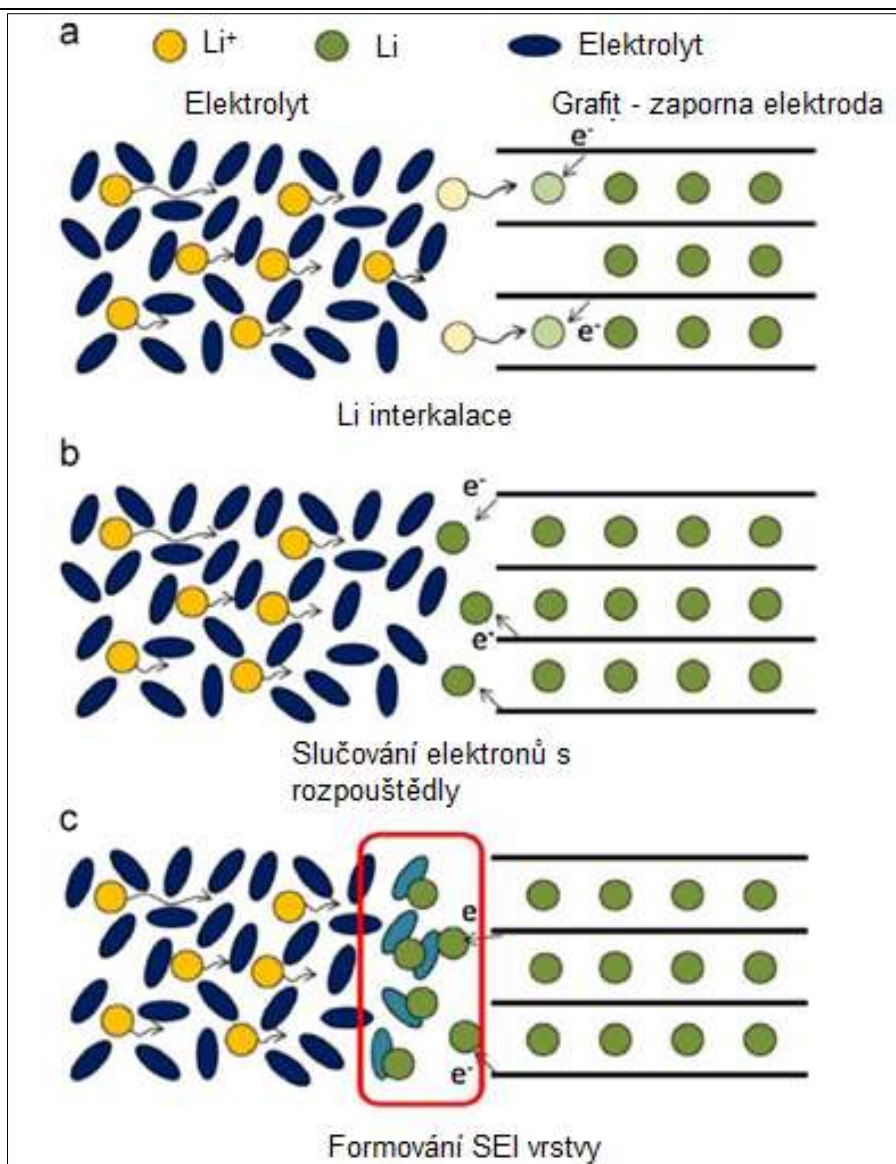
Čisté železo vytváří vrstvu oxidů na svém povrchu FeO a Fe₃O₄. K této pasivaci dochází při nízkých potenciálech kolem hodnoty napětí ~ 2 V. Při napětí nad 3.2 V dochází rozpuštění oxidů železa a uvolňování železitých kationtů Fe²⁺. Hliník vykazuje formování oxidu hlinitého (Al₂O₃) na svém povrchu již při nízkém napětí od 0 V do 1,5 V. Při vyšším napětí kolem 4 V je vrstva oxidu hlinitého dále pasivována vrstvou fluorid hlinitého AlF₃. Tato vrstva je již stabilní, z důvodu formování lithných sloučenin při nízkých potenciálech se hliník používá výlučně jako kolektor pro kladné elektrody.

3.1 Vrstva na rozhraní elektroda – elektrolyt

S pracovním potenciálem záporné elektrody souvisí vznik pevného polymerního filmu na rozhraní mezi pevnou elektrodou a kapalným elektrolytem. Tato vrstva anglicky nazývaná Solid Electrolyte Interface (SEI) se vyznačuje charakteristickými vlastnostmi ovlivňující celý systém lithium-iontového akumulátoru. Tato vrstva vzniká jak na rozhraní mezi zápornou elektrodou a elektrolytem tak také na rozhraní mezi kladnou elektrodou a elektrolytem. Její chemické a fyzikální vlastnosti se liší v závislosti na pracovním potenciálovém okně jednotlivých elektrod. V případě záporné elektrody se při nízkém redukčním potenciálu, přibližně 0,2 V vs. Li/Li⁺ začíná na rozhraní vytvářet polymerní vrstva tvořená rozkladnými produkty elektrolytu.

Vytvoření SEI vrstvy je nutné pro funkci lithium-iontového akumulátoru. Funkce této vrstvy spočívá především (z pohledu záporné elektrody) v zamezení redukce lithných kationtů nacházejících se v elektrolytu, tedy udržuje elektronový náboj v záporné elektrodě. SEI vrstva představuje selektivní membránu, díky které mohou vrstvou procházet lithné ionty, ovšem pro elektrony je vrstva izolační, tedy nevodivá. Ke vzniku vrstvy dochází během prvního a druhého nabíjecího cyklu tzv. formovací cykly, v následujících cyklech je již vrstva stabilní. Elektrolyt se rozkládá na povrchu záporné elektrody a dává tak vzniknout polymernímu filmu složenému z anorganických a organických složek elektrolytu a elektrody. Tato vrstva zajišťuje stabilitu mezi elektrolytem a elektrodou a brání dalšímu rozkladu, na druhou stranu vrstva při svém formování konzumuje a nevratně váže část lithia a snižuje tak kapacitu lithium-iontového článku. Složení, tloušťka, morfologie a hustota SEI vrstvy výrazně ovlivňují výkon celého článku. [29-32]

Například během vysokého zatížení článku (vysoká proudová hustota) je elektroda velice namáhána a může dojít k popraskání SEI vrstvy. Znovu se odhalí povrch elektrody, na tomto povrchu vyrostou nová SEI vrstva a zvýší se ztráty kapacity v podobě lithných iontů, které je nutné dodat na znovuvybudování části SEI vrstvy, která byla porušena. Proto je důležité porozumět formovacímu mechanismu, složení a struktuře SEI pro návrh akumulátorů s dlouhou životností a vysokým výkonem. Po dlouhou dobu ovšem skutečná struktura SEI vrstvy nebyla známá. Modely předpokládaly, že se jedná o hustou vrstvu anorganických sloučenin pouze na záporné elektrodě, která je následována porézní vrstvou organických sloučenin či polymerní vrstvou blízkou k elektrolytu. Na Obr. 20 níže jsou rozkresleny jednotlivé fáze formování SEI vrstvy na rozhraní záporné elektrody tvořené grafitem. Velikost nevratných ztrát lithia při formování SEI vrstvy závisí na měrné ploše elektrody, tedy plochy rozhraní elektroda – elektrolyt. Čím větší je měrný povrch elektrody (poréznost), tím větší plocha je pokryta SEI vrstvou, a tedy tím větší jsou ztráty kapacity článku. Obecně se uvádí velikost ztráty teoretické kapacity článku způsobené formováním SEI vrstvy v rozmezí 18 % až 45 %.



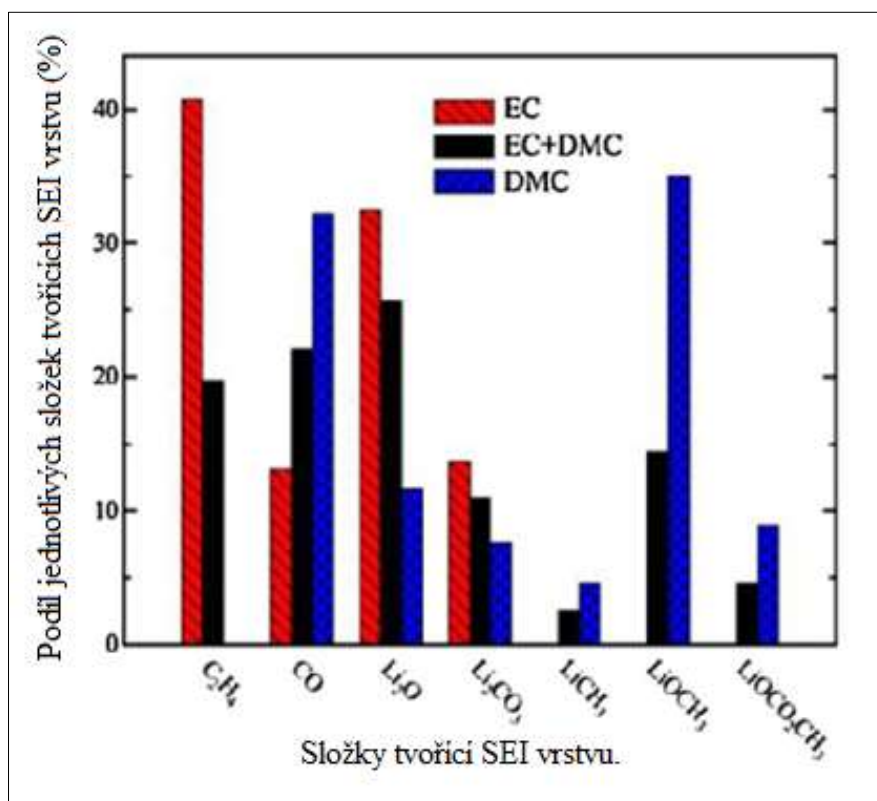
Obr. 20. Princip formování SEI vrstvy na rozhraní záporné elektrody a elektrolytu. [33]

Složení SEI vrstvy závisí na jednotlivých aprotických rozpouštědlech použitých v elektrolytu a na použité lithné soli. Nejběžněji používaná organická aprotická rozpouštědla v lithium-iontových akumulátorech jsou ethylen-karbonát (EC) a dimethyl-karbonát (DMC) resp. jejich směs v hmotnostním podílu 50 % EC a 50 % DMC. V případě EC je SEI vrstva složena především z Li_2O (oxid lithný) a Li_2CO_3 (uhličitan lithný). Dalšími složkami jsou uvězněné plyny C_2H_4 (Ethen) CO (oxid uhelnatý) a CO_2 (oxid uhličitý). Na počátku tvorby SEI vrstvy se vytvoří LiEDC (dilithium ethylene dicarbonate), tento meziprodukt se dále rozkládá na další sloučeniny při interakci s atomy lithia. Složení SEI vrstvy je výrazně ovlivněno množstvím dostupného lithia. V prostředí velmi bohatém na lithium se vytvořené LiEDC takřka okamžitě rozpadne, především na Li_2O . Také vazby mezi C_2H_4 a CO_2 mohou být snadno rozbity atomy lithia a vytvoří se hydrokarbidové plyny. Karbidy, které tvoří odpad těchto reakcí, reagují s dalším lithiem za vzniknou lithné soli jako Li_2CO_3 a Li_2O .

V případě DMC je SEI složena z Li_2O , $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$, Li_2CO_3 a LiCH_3 spolu s LiOCH_3 , který je výrazně dominantní složkou. Během první disociace se LiOCH_3 může vytvořit spolu s CO , ale pokud atom lithia reaguje s uhlíkovou částí DMC molekuly, je typ meziproduktu určen

množstvím lithia, které nahradí methylové radikály. Molekula Li_2CO_3 vznikne v případě kdy dva lithné atomy nahradí dva methylové radikály, zatímco $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$ vzniká náhradou pouze jednoho radikálu. Podobně jako u EC se vytvoří C_2H_4 , může se také vytvořit i plyn C_2H_6 (ethan). Ethan vzniká ve velmi malém množství kvůli malé pravděpodobnosti reakce dvou methylových radikálů. Místo něj vzniká LiCH_3 (methyl lithium) kdy lithium reaguje s jedním radikálem. U DMC elektrolytu je CO významně zastoupenou molekulou, přibližně 30 % složky SEI.

U směsi DMC a EC je dominantní složkou SEI vrstvy Li_2O jakožto produkt sekundárních reakcí probíhajících při rozkladu DMC a EC elektrolytu. Uvězněné plyny mohou časem uniknout pomocí difúze nebo pomocí tepelného rozkladu. Poměry jednotlivých složek SEI vrstvy pro jednotlivá rozpouštědla jsou zobrazeny na Obr. 21 níže.



Obr. 21. Produkty tvořící vrstvu SEI. [40]

Z grafů na Obr. 21 lze vyvodit procentuální zastoupení jednotlivých sloučenin, které tvoří SEI vrstvu ve směsi EC–DMC. Tato směs je v současnosti jednou z nejrozšířenějších směsí aprotických rozpouštědel v lithium-iontových akumulátorech. Z grafu je také patrné, že nejhojněji je zastoupena sloučenina Li_2O a plyny CO a C_2H_4 . [34 – 39]

3.2 Kapacita elektrodového materiálu

Jako kapacitu materiálu chápe množství elektrické energie (elektrického náboje) Q získaného chemickou reakcí z elektrochemického článku. Kapacita materiálu, též nábojová kapacita je odvozena z Faradayova zákona, kvantitativně odpovídá celkovému náboji získaného chemickou reakcí, viz rovnice (9).

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

kde

n počet molů nebo ekvivalentů látky účastnící se proudotvorné reakce

z je počet elektronů, které jsou třeba pro vyloučení jedné částice (atom, molekula)

F Faradayova konstanta, (96 485,33 C.mol⁻¹)

Faradayova konstanta je dána součtem je tvořena součinem elementárního náboje e a Avogadrovy konstanty N_A viz rovnice (10) níže.

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

Pro výpočet teoretické měrné (specifické) kapacity elektrodového materiálu, která je vztažena na hmotnost elektrochemicky aktivní hmoty elektrody, se využívá vzorec odvozený z druhého Faradayova zákona viz rovnice (11) níže.

$$q = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} \quad [\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (11)$$

kde

n počet elektronů připadajících na jednu částici (atom, molekula)

M molární hmotnost [kg.mol⁻¹]

F Faradayova konstanta, (96 485,33 C.mol⁻¹)

Na základě vztahu (11) můžeme vypočítat teoretické kapacity jednotlivých materiálů. Jako příklad jsou uvedeny následující materiál, které mohou být použity jako aktivní záporná elektrodová hmoty v lithium-iontovém akumulátoru.

Kovové lithium

Tento nejlehčí známý kov patřící do skupiny alkalických kovů má ve valenční sféře pouze jeden elektron. Teoretickou měrnou kapacitu spočteme dle vzorce (11) výše.

$$q_{Li} = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 96\,485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{3600 \cdot 6,941 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 3861,3 \doteq \underline{3861} \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

kde

$n = 1$

$M = 6,941 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$F = 96\,485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Nestechiometrická sloučenina LiC_6

Molekula LiC_6 je empiricky stanovená sloučenina grafitu s lithiem. Její teoretická měrná kapacita je vypočtena níže.

$$q_{\text{LiC}_6} = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 96\,485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{3600 \cdot 72,064 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 371,9 \doteq \underline{372} \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

kde

$$n = 1$$

$$M = 6 \cdot 12,010 \cdot 10^{-3} = 72,064 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Lithium Titanate Oxide (LTO)

Tento perspektivní anodový materiál pracuje na principu elektrochemické konverze (oproti nestechiometrické sloučenině LiC_6) tedy oxidační stav jednotlivých atomů v molekule může být exaktně vyjádřen. Molekula $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ přijímá při nabíjení tři lithné atomy a mění se na $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, měrná teoretická kapacita je spočtena níže.

$$q_{\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}} = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M} = \frac{3 \cdot 96\,485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}}{3600 \cdot 459,910 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 174,5 \doteq \underline{175} \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$$

kde

$$n = 3$$

$$M = 7 \cdot 6,941 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 47,867 \cdot 10^{-3} + 12 \cdot 15,999 \cdot 10^{-3} = 459,910 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Je patrná kapacitní výhoda kovového lithia, které se ovšem v sekundárních článcích přestalo používat kvůli jeho potenciální nestabilitě. Dnes se kovové lithium používá pouze u speciálních primárních článků. Kapacita LTO a grafitu resp. LiC_6 je podstatně nižší, tyto materiály ovšem nabízejí mnohem vyšší stabilitu a bezpečnost oproti kovovému lithiu.

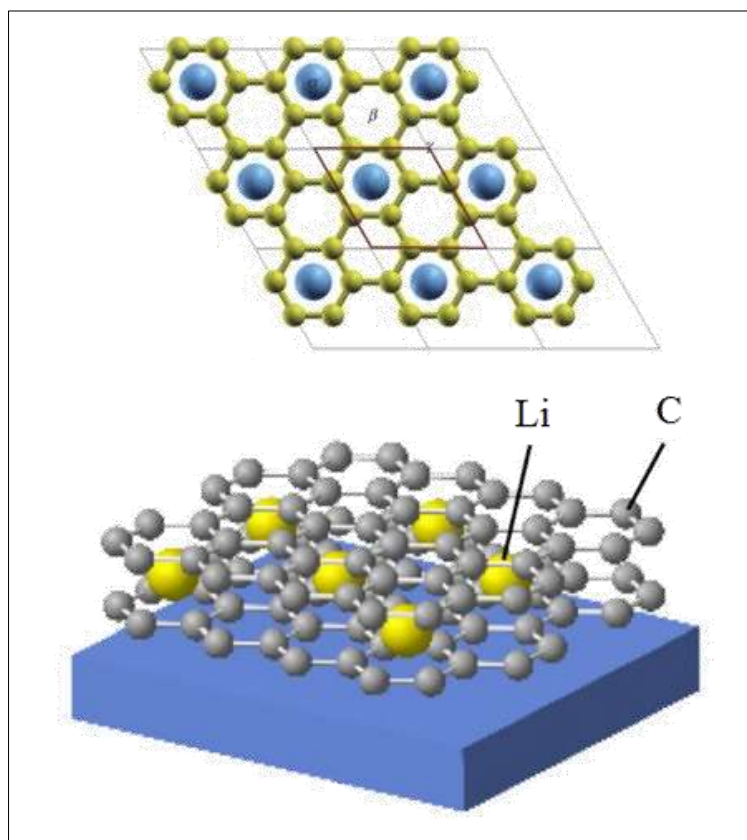
3.3 Sloučenina grafitu a lithia

Vznik nestechiometrické sloučeniny LiC_6 je spojen s nabíjecím cyklem (redukci) záporné elektrody v lithium-iontovém akumulátoru. Uhlík je nekovový prvek nacházející se ve IV.A skupině periodické tabulky prvků spolu s křemíkem (Si) a germániem (Ge), svými elektrickými vlastnostmi ovšem nepřipomíná polovodič (i když má malý záporný teplotní součinitel odporu $-4,8 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ale jeho pásový model má spíše kovový charakter, viz Obr. 23 níže. Elektronické vlastnosti grafenu (jedna z alotropních modifikací uhlíku) plynou ze skutečnosti, že atom uhlíku má čtyři elektrony, z nichž tři jsou vázané ve vazbě se svými sousedy. Volný čtvrtý elektron je umístěn v orbitalu posazeném svisle nad a pod grafénovou rovinou. Tyto hybridizované elektrony interagují s periodickým elektrickým polem hexagonální struktury grafenu. Tyto elektrony se nazývají Dirakovy ferminony, svojí povahou připomínají kvazičástice, nesoucí elektrický náboj a nulovou hmotnost. Důsledkem toho jsou elektrony v grafénové struktuře prakticky volné, tyto elektrony se mohou na rozdíl od jiných materiálů pohybovat bez jakýchkoliv kolizí i na velké vzdálenosti a to za standardních teplotních podmínek.

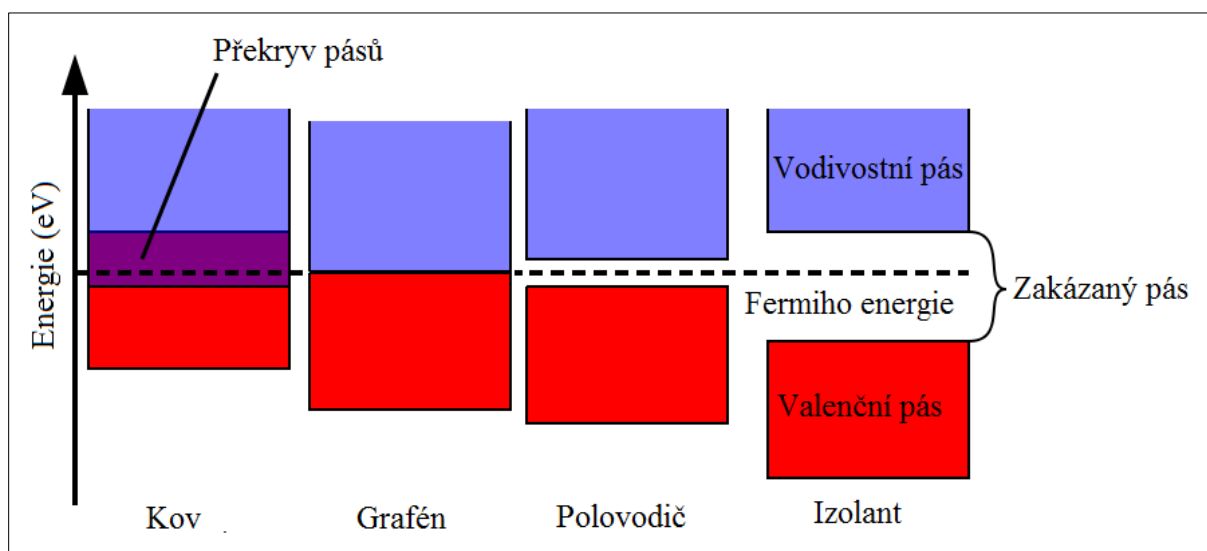
Grafit představující aktivní elektrodovou hmotu přijímá lithné ionty (kationty Li^+) mezi své grafénové vrstvy a ukládá do své struktury (viz Obr. 22. Uspořádání lithných iontů ve struktuře grafitu, vznik LiC_6 . [44] Tyto ionty jsou redukovány elektrony ze struktury grafitu, který funguje jako zprostředkovatel elektronové výměny mezi ionty lithia a kolektorem resp. vnějším elektrickým obvodem. Během inserce lithné ionty zaujímají pozice mezi grafénovými

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

vrstvami, tomuto procesu se říká „stacking“ (skládání, ukládání). Toto uložení lithných atomů je důležité z hlediska dosažitelné měrné hustoty energie uložené ve hmotě. [41–43]



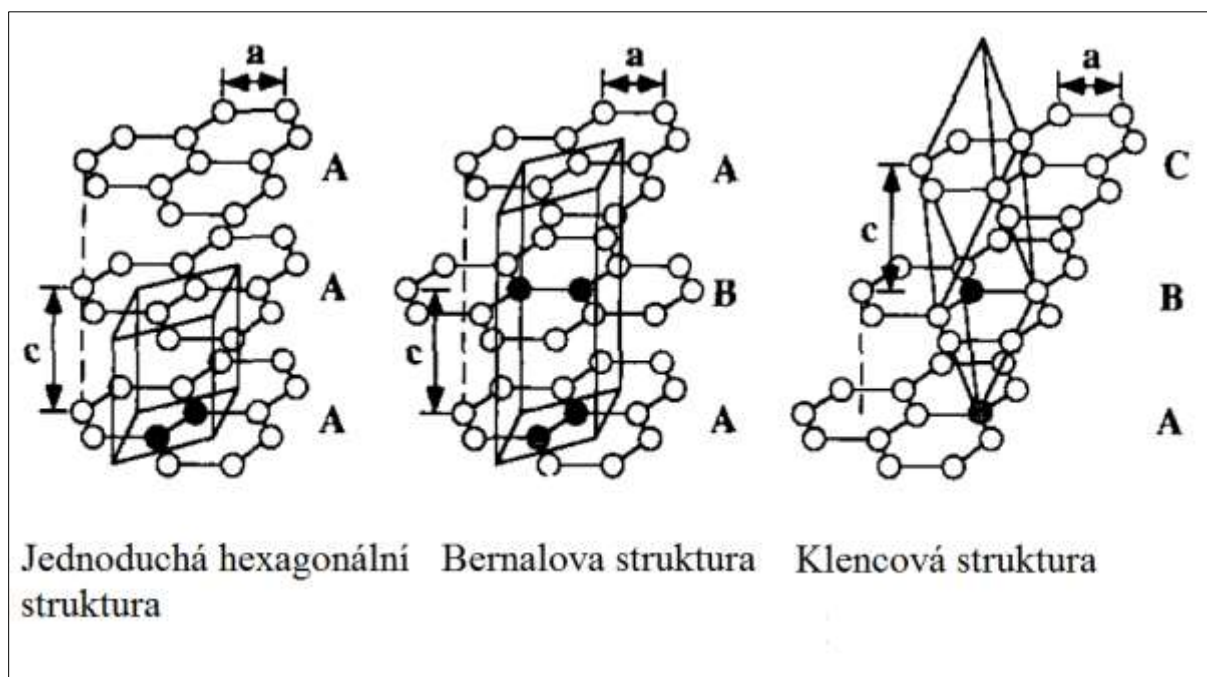
Obr. 22. Uspořádání lithných iontů ve struktuře grafítu, vznik LiC_6 . [44]



Obr. 23. Pásový energetický model porovnávající grafénovou vrstvu s ostatními typy materiálů.

Grafit je složen z jednotlivých grafémových rovin, které jsou skládány podélně (paralelně), jak ukazuje např. Obr. 11 výše. Elektrické vlastnosti resp. interkalační vlastnosti grafítu jsou

do značné míry ovlivněny jeho strukturou, přesněji vzájemnou polohou jednotlivých grafenových vrstev vůči sobě. Případné krystalografické poruchy periodicity hexagonální struktury grafenových vrstev neuvažujeme i přesto že mají lokální vliv na interkalační a elektrické vodivosti grafitu. Tyto poruchy ovlivňují především vodivost jednotlivých grafenových rovin tím že zkracují střední volnou dráhu elektronů. Na Obr. 24 jsou znázorněny tři odlišné struktury grafitu, které se liší v uspořádání jednotlivých vrstev tzv. „stacking“. Jednotlivé vrstvy jsou označeny indexy A , B a C , tyto indexy představují roviny, které jsou mezi sebou posunuty v ose c , jak je naznačeno na obrázku níže. Možné kombinace uspořádání grafenových vrstev jsou $\{AAA\dots\}$, $\{ABAB\dots\}$ a $\{ABC\dots\}$. Strukturální typy grafitu jak jsou zobrazeny na Obr. 24 níže se liší v uspořádání grafenových vrstev směrem od prostřední roviny nahoru i dolů – $ABAB$ (Bernalovo) uspořádání. V případě ABC uspořádání se liší od sebe v posunu všechny grafenové vrstvy. V případě AAA uspořádání jsou všechny vrstvy přesně nad sebou. $ABAB$ (Bernalovo) uspořádání vykazuje rozložení částí atomů uhlíku přesně nad atomy uhlíku v sousední vrstvě a druhou částí atomů uhlíku přesně nad centry hexagonálních kruhů sousední vrstvy. ABC uspořádání vykazuje jednu polovinu atomů uloženou přímo pod atomy v sousední vrstvě a nad hexagonálními kruhy sousední vrstvy a druhou polovinu atomů rozmístěnou přímo nad atomy v sousední vrstvě a pod hexagonálními kruhy sousední vrstvy. Mezi jednotlivými typy struktur je možné přecházet pomocí posunutí určitých grafenových vrstev, můžeme získat $\{AAA \rightarrow ABAB\}$ v případě posunutí jedné vrstvy nebo $\{AAA \rightarrow ABC; ABAB \rightarrow ABC\}$ v případě posunutí dvou grafenových vrstev. Přírodní grafit obsahuje od 5 % do 15 % klencové struktury zbylá procenta jsou převážně tvořeny strukturou Bernalova typu spolu s malým množstvím turbostatického (amorfního) uhlíku, částečně grafitizovaného uhlíkaté hmoty a neuspořádaných grafenových vrstev. [45 48]

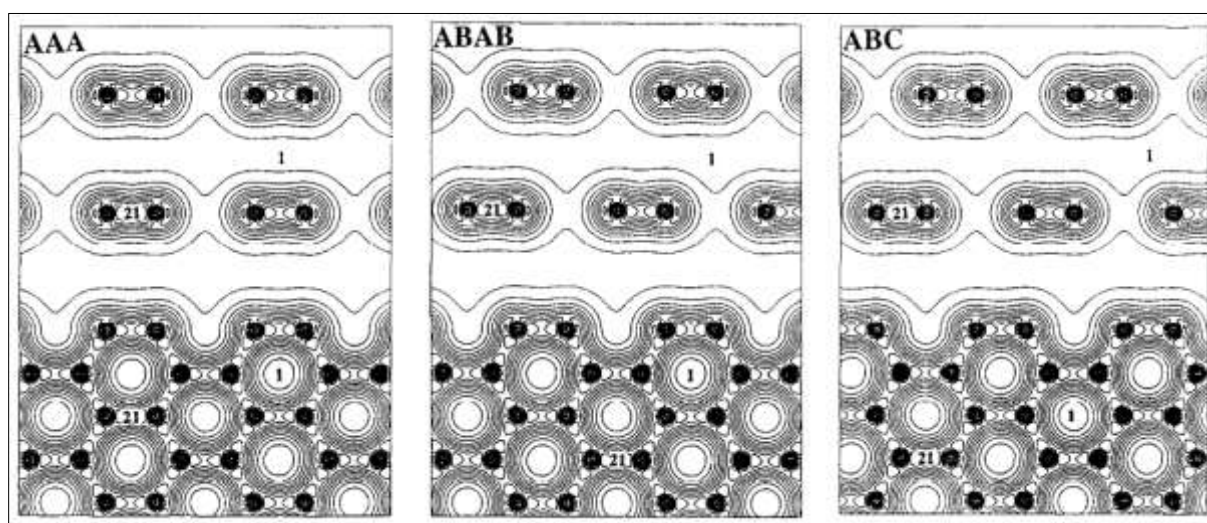


Obr. 24. Srovnání tří různých typů struktur grafitu lišící se v uspořádání grafenových vrstev. [48]

Třetí strukturální forma grafitu se nazývá jednoduchá hexagonální, tato struktura obsahuje jednotlivé uhlíkové prstence uloženy přesně nad sebou, $\{AAA\dots\}$ viz Obr. 1 výše.

Nevyskytuje se přírodní, vzniká uměle při výrobě syntetického grafitu pomocí tepleného žhání (pyrolýza).

Z pohledu stability, je nejstabilnější (nejnižší celkovou energii ze všech tří typů struktur) Bernalova struktura. Druhou nejstabilnější strukturou je klencová struktura, energie je o 0,11 meV na atom uhlíku větší. Nejméně stabilní struktura (s největší celkovou energií) je jednoduchá hexagonální struktura, která má o 17,31 meV na atom uhlíku větší energie nežli Bernalova struktura. Na Obr. 25 níže je zobrazena simulace hustoty valenčních elektronů pro jednotlivé typy struktur grafitu. V horní části obrázku je zobrazena elektronová hustota v průřezu grafénových rovin, toto zobrazení přímo odpovídá elektronové hustotě grafénové roviny, která je zobrazena ve spodní části obrázku.



Obr. 25. Modelace hustoty valenčních elektronů pro různé typy struktur grafitu. [49]

Překrytí jednotlivých orbitalů, udává velikost zakázaného pásu (band gap). Jedná se o orbital p_z které jsou postaveny kolmo k rovině grafenu viz Obr. 13. Předpokládá se, že jednotlivé grafénové vrstvy nejsou mezi sebou vázány pouze pomocí slabých elektrostatických Van der Waalsových sil, ale také pomocí překryvu p_z orbitalů které tak tvořit interplanární hybridizované orbitaly. Překrytí a posunutí těchto orbitalů se sousedními vrstvami udává velikost a existenci zakázaného pásu pro jednotlivý typ grafitové struktury. V případě jednoduché hexagonální struktury AAA na Obr. 25 jsou jednotlivé hexagonální prstence přímo nad sebou což této struktuře dává pásovou strukturu odpovídající polovodiči s 1,6 eV šířkou zakázaného pásu. Naproti tomu překryv p_z orbitalu u klencové struktury ABC způsobuje že tento typ struktury grafitu má výrazně lepší vodivost. Lze usuzovat z pozice jednotlivých vrstev, kdy vrstvy jsou uspořádané přemostujícím způsobem nad sebou tak že v případě nižší elektronové hustoty ve spojnicí mezi hexagonálními strukturami poskytuje protivrstva v tomto místě vodivostní most. Šířka zakázaného pásu ABC struktury je přibližně 8,1 meV. V případě ABAB struktury je pozorováno méně výhodné posunutí jednotlivých vrstev nad sebou což zvyšují šířku zakázaného pásu na přibližně 28,1 meV. Z výsledků je zřejmé že pyrolyticky vytvořený grafit, u nějž převažuje AAA typ struktury má při pokojové teplotě přibližně třikrát menší vodivost nežli přírodně se vyskytující formy ABAB a ABC. Přírodní grafit má lepší vodivost a menší výskyt poruch krystalové struktury v rámci jednotlivých grafénových rovin. Poruchy v mřížce vedou ke kratší střední volné dráze nosičů náboje což může mít za následek vyšší rezistivitu pyrolyticky (uměle) vytvořeného grafitu.

Lze předpokládat přítomnost polovodičového chování u všech typů struktur grafitu, velikost zakázaného pásu závisí na skladbě (posunutí) jednotlivých grafénových vrstev jak bylo popsáno výše. [50]

3.4 Interkalace lithných iontů do grafitu

Při interkalaci lithných atomů do grafitu dochází k objemovým změnám a to nárůstu jeho objemu a naopak při deinterkalaci dochází k jeho opětovnému smrštění. Změny jsou v řádů jednotek procent, přibližně od 6 % do 20 %. Tyto objemové změny se projevují periodicky při interkalaci a deinterkalaci lithných atomů (vybití a nabíjení záporné elektrody) v rámci jednotlivých grafitových zrn. Tyto zrna se mohou pomocí prasklin oddělit od elektrody což způsobuje pokles kapacity, obnažuje měděný elektrodový kolektor (způsobu vylučování lithia a růst dendritů), následně může vést k selhání článku.

Během interkalace dochází také k růstu lithných dendritů na povrchu elektrody, tyto dendrity se vytvářejí lokálně při zvýšené koncentraci lithných atomů. Růst dendritů způsobuje změny ve struktuře grafitu a svojí vlastní morfologií (ostré jehličky) představují dendrity nebezpečí v podobě možného vzniku zkratu článku. K aglomeraci lithných atomů a vzniku dendritů dochází při nízkých potenciálech kolem 1 mV vs. Li/Li⁺ nebo naopak k jejich růstu dochází při rychlé změně potenciálu např. na 1 V. Při rychlém vybití (a růstu potenciálu) záporné elektrody vs. Li/Li⁺ se z povrchu elektrody uvolňuje velké množství lithných atomů, tyto atomy vystupující z elektrody a vstupující do elektrolytu nemohou být díky omezeným transportním schopnostem elektrolytu okamžitě přeneseny k protielektrodě tvořené kovovým lithiem. Toto nashromáždění lithných iontů u rozhraní elektroda-elektrolyt vede k výraznému nárůstu dendritů.

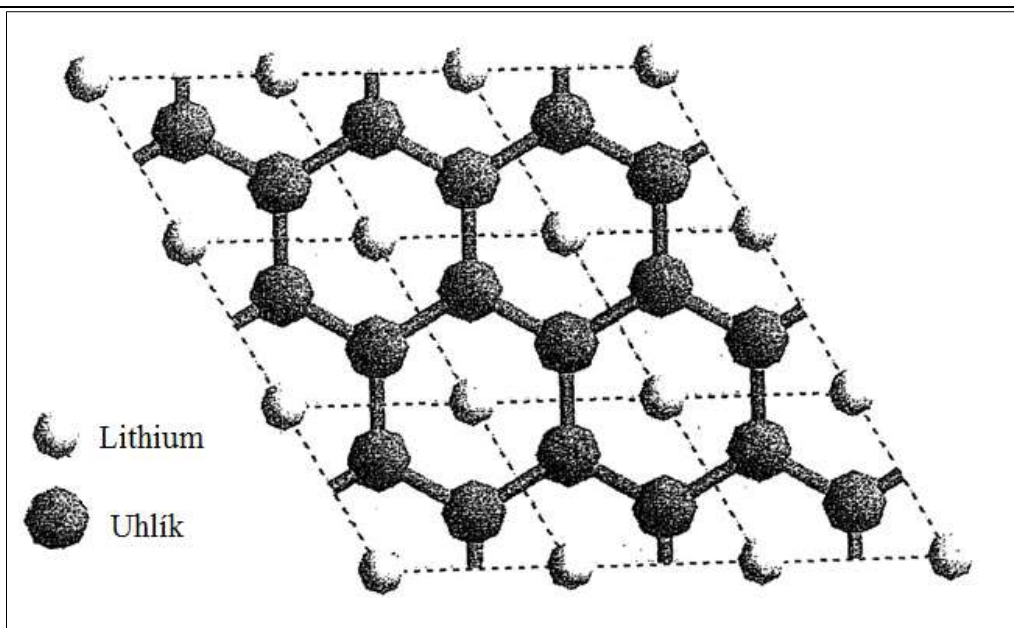
Vznik nestechiometrické sloučeniny LiC₆ je doprovázen tvorbou řady přechodných fází nestechiometrických sloučenin LiC_x. Tyto fáze vnikají nejen mezi jednotlivými grafénovými vrstvami ale dochází i k vícenásobné skladbě grafénových vrstev připadající na vrstvu interkalovaných lithných atomů. Například dvě vrstvy grafenu umístěné nad sebou váží jednu vrstvu interkalovaných atomů lithia v saturaci jako na Obr. 27 níže. V tom případě je molekula tvořena níže podle vzorce LiC_{6n} kde *n* udává počet vrstev grafenu nad sebou, tedy *n* = 2, výsledná nestechiometrická sloučenina má vzorec LiC₁₂. V tomto případě i teoretická kapacita klesá na 186 mA.h.g⁻¹.

Interkalační sloučeniny grafitu a lithia lze rozdělit do dvou skupin.

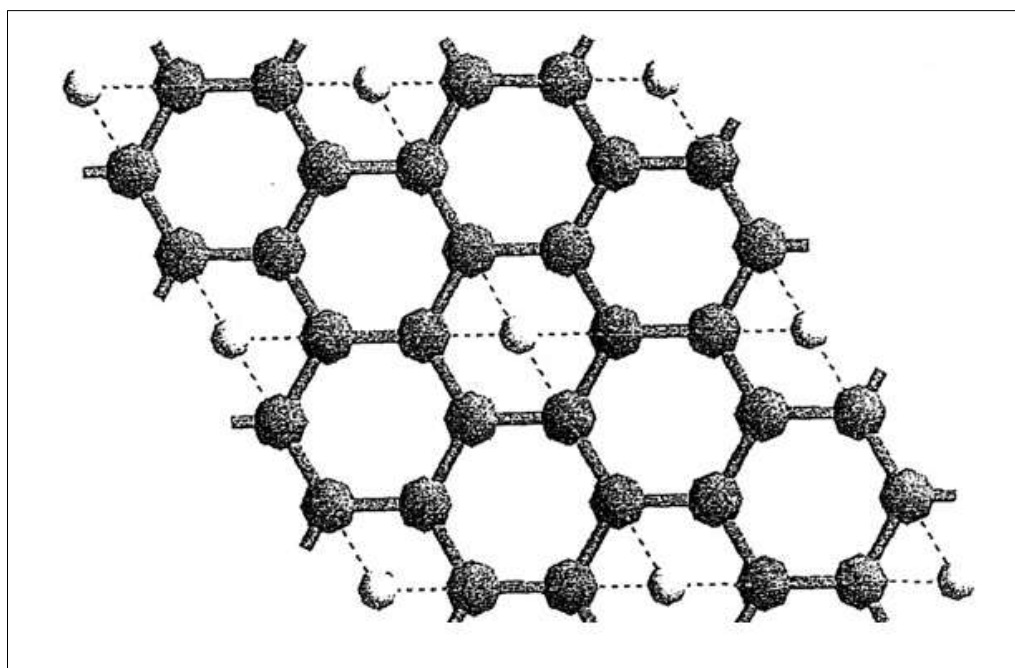
Hypotetické fáze, tyto fáze přechodně vznikají při interkalaci lithných atomů do grafitu, nejsou stabilní za standardních podmínek, tedy především teploty a tlaku. Mezi hypotetické sloučeniny patří LiC₂, LiC₄ a LiC₈.

Stabilní fáze, jednotlivé fáze vznikající a přetrvávající za standardních podmínek, mezi tyto fáze patří LiC₆, LiC₁₂ a LiC₁₈. Tyto fáze se vyznačují zápornou energetickou bilancí doprovázející jejich formování $-ΔE$ [eV]. Na rozdíl od těchto stabilních fází, se hypotetických fází vyznačují kladnou hodnotu energie doprovázející jejich formování $+ΔE$ tím potvrzují svoji energetickou nestálost.

Nejvíce saturovaná hypotetická fáze LiC₂ zobrazena na Obr. 26 níže má teoretickou kapacitu 1116 mA.h.g⁻¹. V současnosti stabilní fáze s nejvyšší saturací je LiC₆, tato fáze je zobrazena na Obr. 27. Vysoká koncentrace interkalovaných lithných atomů způsobuje změny ve struktuře grafitu, při určité koncentraci lithných iontů mezi grafénovými rovinami dochází k posunutí těchto rovin. V případě struktury ABAB a ABC dochází od určitého bodu koncentrace k transformaci struktury na AA. Při nižších koncentracích lithných atomů zůstávají struktury ABAB a ABC stabilní. [57,58]



Obr. 26. Hypotetická sloučenina LiC_2 plně saturována lithnými atomy. [51]

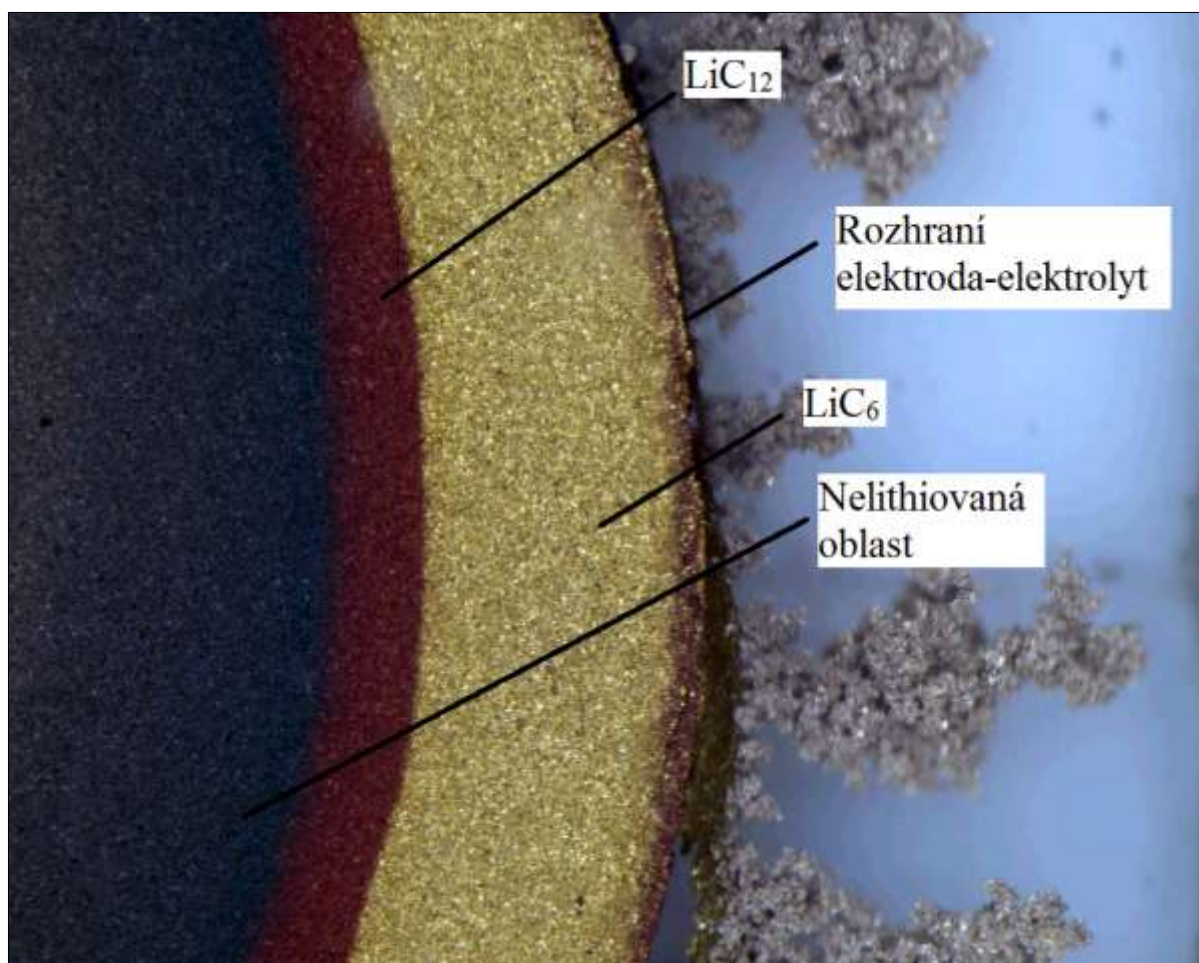


Obr. 27. V současnosti nejvíce saturovaná stabilní fáze grafitu LiC_6 . [51]

Za stabilní fázi s nejvyšší specifickou měrnou energií, která vzniká za standardních podmínek se považuje LiC_6 ($\Delta E = -0,58$ eV) která se vyskytuje jak v poměru jedné grafénové roviny na jednu vrstvu interkalátu tak v poměru dvou a třech grafénových vrstev na jednu vrstvu interkalátu LiC_{12} ($\Delta E = -0,48$ eV), LiC_{18} ($\Delta E = -0,44$ eV). Průběh lithiace a delithiace v řezu záporné elektrody je zobrazena na Obr. 28 a Obr. 29 níže. Obr. 28 zachycuje potenciál přibližně 10 mV vs. Li/Li^+ což představuje proces interkalace lithných iontů do elektrody a vznik LiC_6 (zlatá oblast) a LiC_{12} (červená oblast). Obr. 29 popisuje proces deinterkalace lithných iontů při skokové změně potenciálu na 1 V vs. Li/Li^+ . Je patrné že směrem od okraje elektrody klesá úroveň lithiace a to z LiC_6 na LiC_{12} a dále na LiC_{18} , do jisté vzdálenosti od

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

rozhraní elektroda-elektrolyt se již lithné atomy vůbec neodstanou. Na Obr. 29 jsou zřetelná malá zlatá zrna, tato zrna představují oddělená lithiované částičky grafitu. Tyto částičky ztratily kontakt s elektrodou v důsledku změny svého objemu při rychlé deinterkalaci velkého množství lithných atomů. Tyto potenciálově delokaliozované grafitové částičky způsobují nevratné ztráty kapacity elektrody. [51 –57, 60–66]

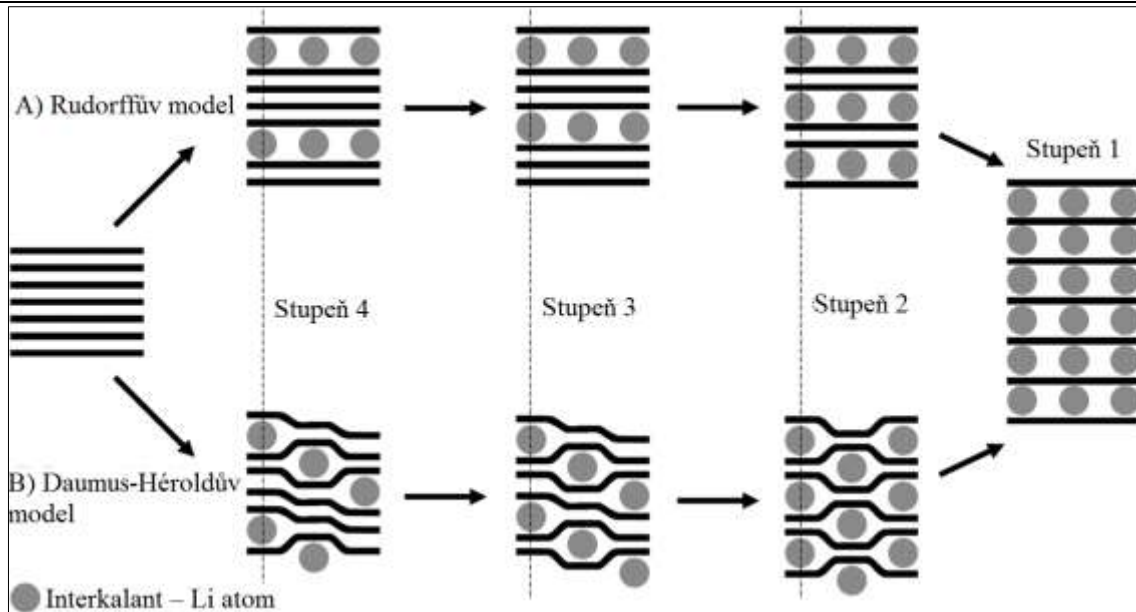


Obr. 28. Lithiovaná (nabitá) záporná elektroda z přírodního grafitu. [67]

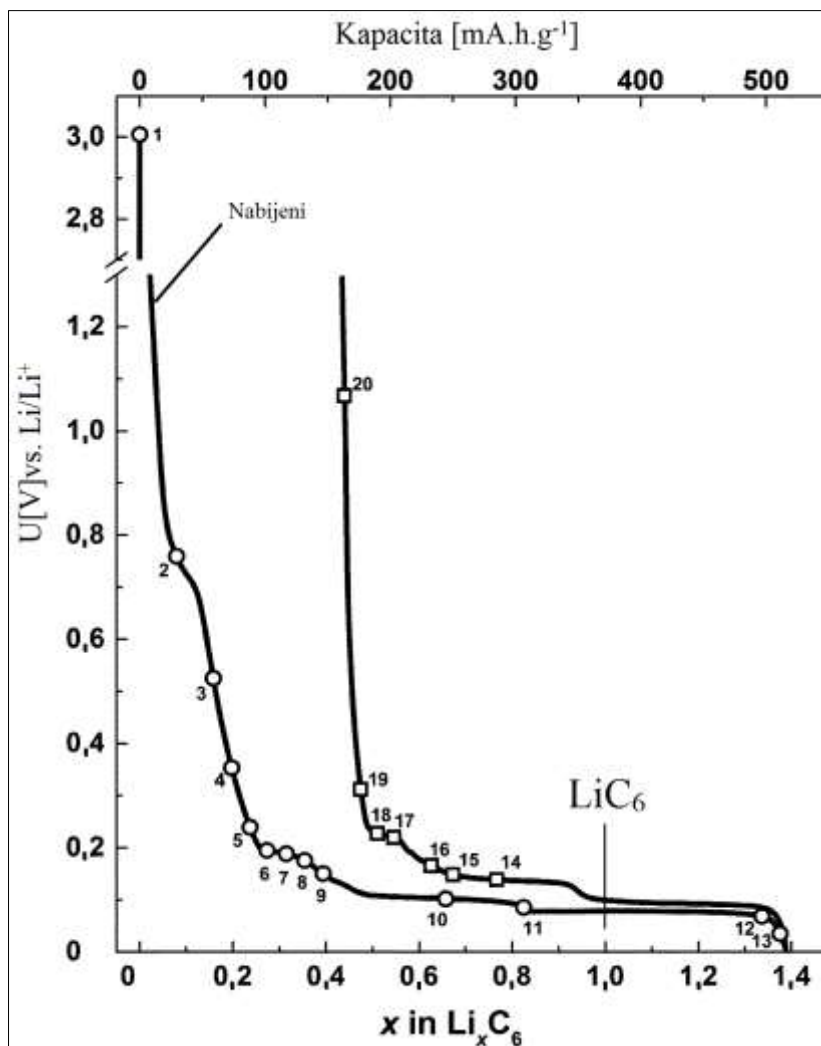


Obr. 29. Zrna grafitu, která vlivem objemových změn ztratila kontakt s elektrodou, tato zrna představují kapacitní ztráty elektrody. [67]

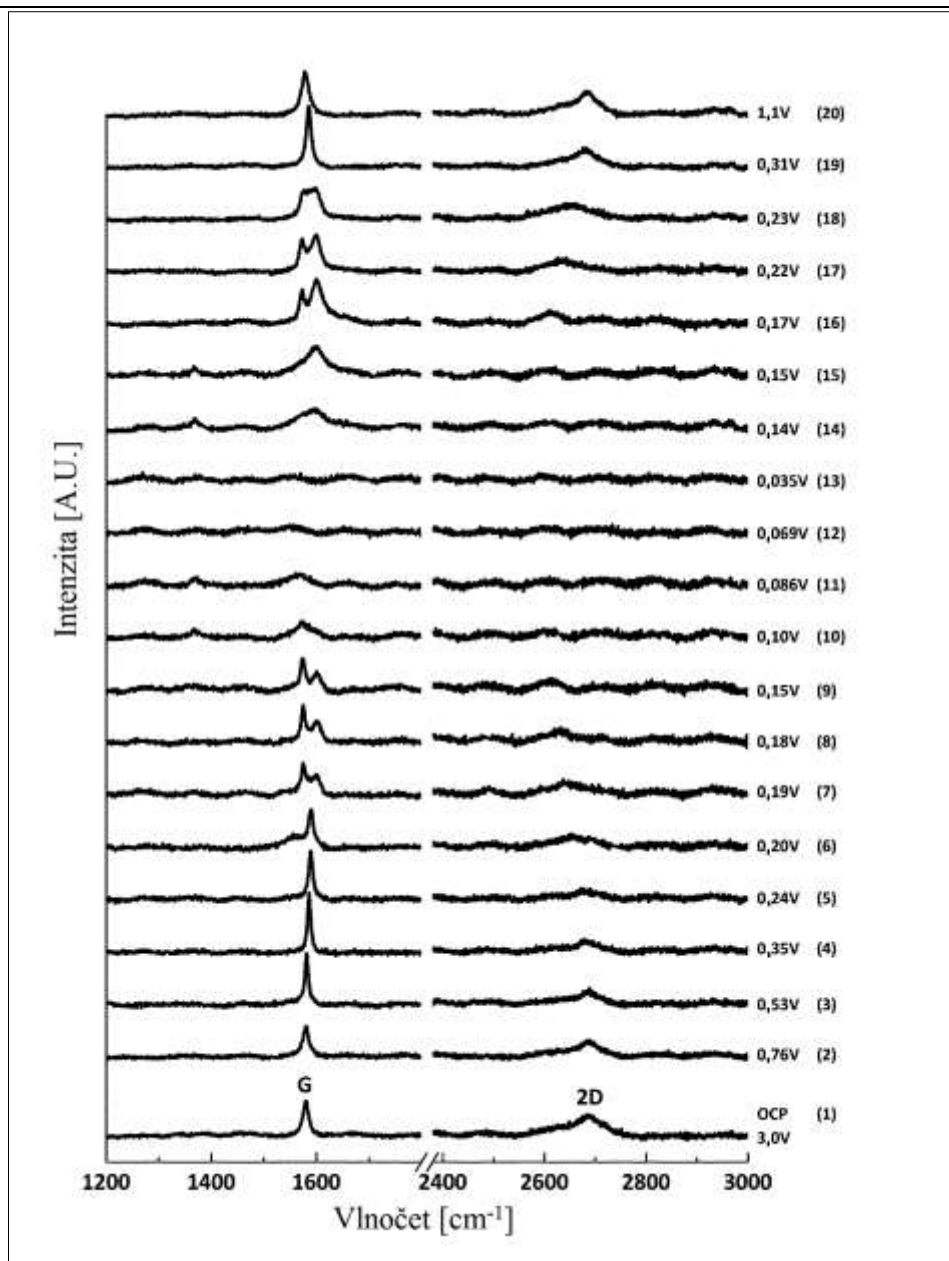
Při nabíjení se jednotlivé interkalující atomy vsouvají mezi grafénové vrstvy podle určitého modelu. V současné době se jako nejvíce pravděpodobné jeví následující modely, Rudorffův model a Daumas–Hérolldův viz Obr. 30 níže. Dle předpokladu působí na vrstvy mezi které se interkaluje lithný atom určitý druh stresu (mechanického napětí), toto napětí má vliv na tvar a strukturu vrstev. Daumas–Hérolldův model předpokládá že grafénové vrstvy jsou pružné deformují se kolem lithného atomu viz Obr. 30 A), oproti tomu Rudorffův model předpokládá pevnou strukturu grafitu která se zaplňuje vždy kompletně po jednotlivých vrstvách. Výsledky Ramanovy spektroskopie pro interkalaci lithných atomů do grafitu jsou prezentovány na Obr. 32. Jednotlivá spektra popisují změny ve struktuře grafitu, pík G, spolu se změnami vazebných energií mezi jednotlivými atomy uhlíku (C–C vazba) v hexagonálních prstencích, D pík. Na Obr. 32 je zobrazena nabíjecí a vybíjecí charakteristika grafitu od potenciálu nezátíženého poločlánku (OCV – Open Circuit Voltage) je přibližně 3 V po téměř nulový potenciál, grafitová elektroda je umístěna vůči kovovému lithiu. Z charakteristik je patrna vyšší kapacita nežli teoretická, takto kapacita je v prvním cyklu způsobena tvorbou SEI vrstvy spolu s možnou účastí dalších přísad které, mohou tvořit malý příspěvek celkové kapacity. Jednotlivé fáze Li_xC_6 které se v průběhu interkalace vyskytují, jsou popsány odpovídajícím spektrem na Obr. 32. Interkalace lithných iontů nastává v rozmezí 0.20 V až 0,05 V vs. Li/Li^+ při deinterkalaci dochází předně k rozkladu fáze LiC_6 (blíže k rozhraní elektroda-elektrolyt) a poté následně k dekompozici dalších fází zejména LiC_{12} a minoritní fáze LiC_{18} , obdobně jak je naznačeno na Obr. 28 a Obr. 29 výše. [68]



Obr. 30. Schématické znázornění dvou interkalačních modelů lithných iontů do grafitu. [69]



Obr. 31. Zobrazení prvního nabíjení (interkalace) a vybíjení (deinterkalace) grafitu. [69]



Obr. 32. Řada Ramanových spekter popisujících interkalaci a deinterkalaci lithných atomů z grafitu pořízených metodou „In situ“. [70]

4. Cíle dizertační práce

Hlavní cíl této dizertační práce spočívá ve studiu vlastností elektrodo­vých materiálů a zlepšení jejich vlastností. Primární úkol této práce spočívá v charakterizaci záporných elektrodo­vých materiálů, a to přírodního grafitu a lithium titanátu (zkratka LTO). Jedním z úkolů je stanovení důležitých parametrů elektrod z nich vyrobených, především jejich kapacity a proudové zatížitelnosti spolu s možností jejich zlepšení. K dosažení výhodnějších kapacitních a proudových charakteristik byla vybrána metoda lithiace. Pomocí metody lithiace a upraveného procesu výroby bylo cílem zlepšení charakteristických vlastností záporné elektrodo­vé hmoty.

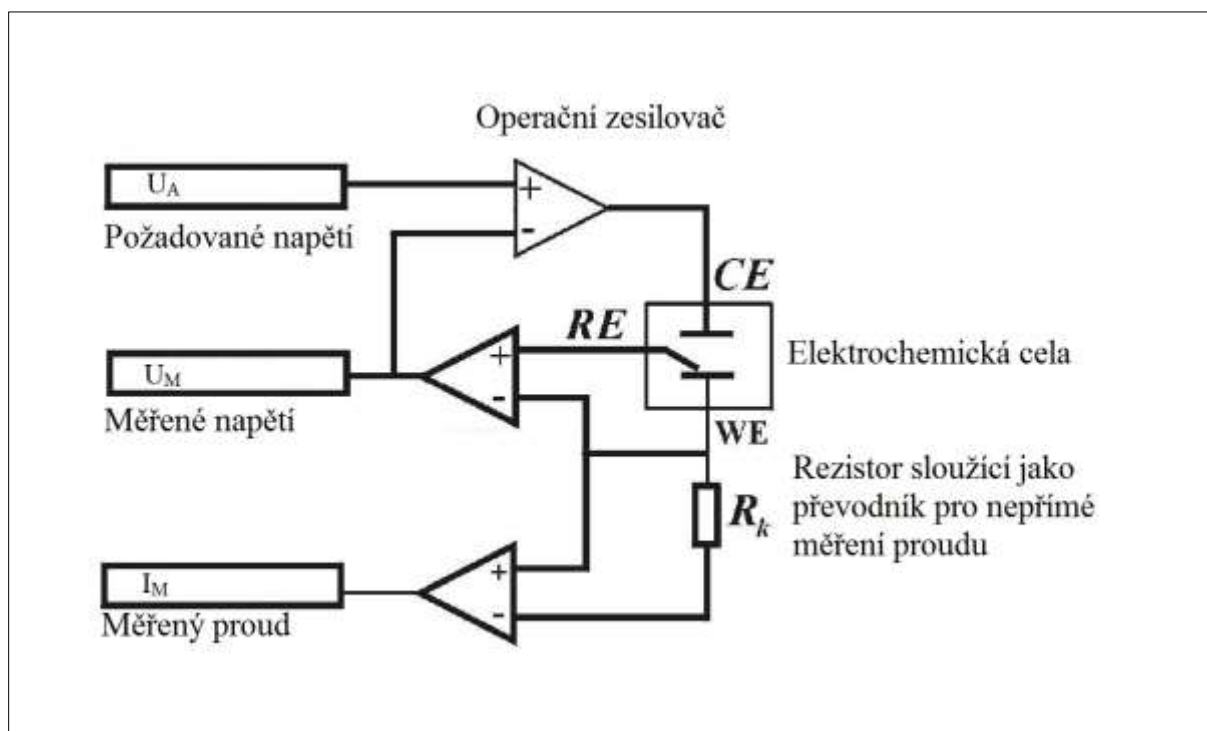
Dále je v práci řešena otázka bezpečnosti lithium-iontových akumulátorů především pro výkonové aplikace. Analýza tepelné odolnosti elektrodo­vých hmot pomáhá určit teplotu, při které dochází k prudké exotermní reakci, vedoucí k destrukci či jen k poškození článku.

5. Praktická část

5.1 Měření a měřicí metody

Během zpracování této práce byla použita řada zařízení umožňující analýzu a charakterizaci elektrodových materiálů, mezi nejdůležitější patří potenciostat-galvanostat. V našem případě byly použity vícekanálové potenciostaty od firmy BioLogic. Díky těmto vlastnostem jsme schopni metodicky a přesně provádět elektrochemická měření. Zjednodušeně řečeno tato zařízení umožňují kontrolovat (nastavovat) napětí a proud a také je současně zaznamenávat. Na Obr. 33 níže je zobrazeno zjednodušené schéma potenciostatu-galvanostatu v tří-elektrodovém zapojení. Toto zapojení poskytuje znamenitou přesnost měření, používají se další dvě elektrodové konfigurace a to dvoj-elektrodová a čtyř-elektrodová. Dvoj-elektrodová konfigurace se používá spíše výjimečně, u měření u kterých nezáleží příliš na přesnosti, např. měření kapacity velkokapacitních výkonových akumulátorů. Schéma zapojení elektrod vůči analyzovanému vzorku v tří a čtyř-elektrodovém provedení je zobrazeno na Obr. 35 níže.

Rozložení jednotlivých elektrod v měřicí cele pro nejběžnější tříelektrodové zapojení je zobrazeno na Obr. 34.

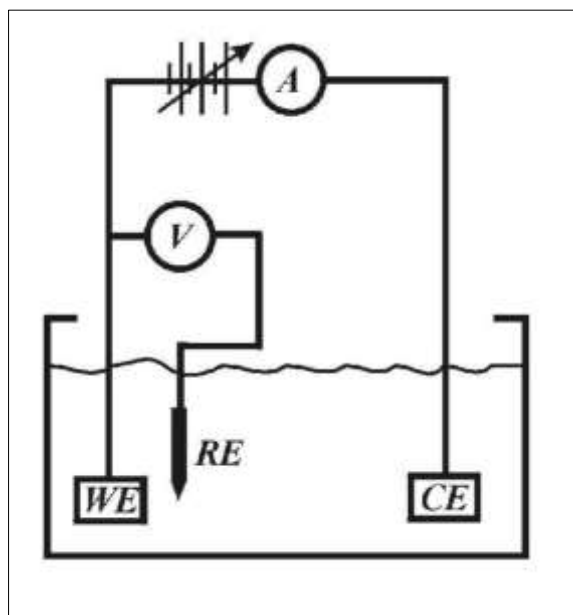


Obr. 33. Schématické zapojení potenciostatu-galvanostatu v tří-elektrodovém provedení. [64]

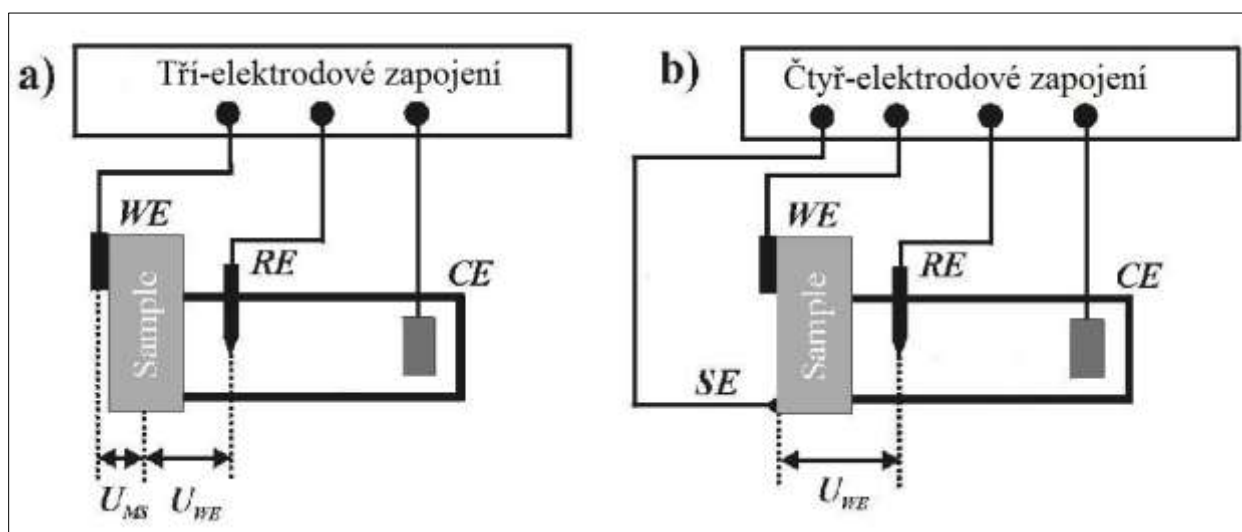
Jednotlivé elektrody jsou při experimentech pojmenovány zkratkami vyjadřující jejich funkci viz Obr. 35. Tyto zkratky vychází z anglických výrazů.

- WE – Working Electrode (pracovní elektroda)
- RE – Reference Electrode (referenční elektroda)
- CE – Counter Electrode (protielektróda)
- SE – Sense Electrode (senzitivní elektroda)

Elektrody RE a SE jsou takzvané pomocné elektrody.



Obr. 34. Princip měření elektrických veličin v tří-elektrodevém zapojení. [64]



Obr. 35. Porovnání jednotlivých zapojení elektrod. [64]

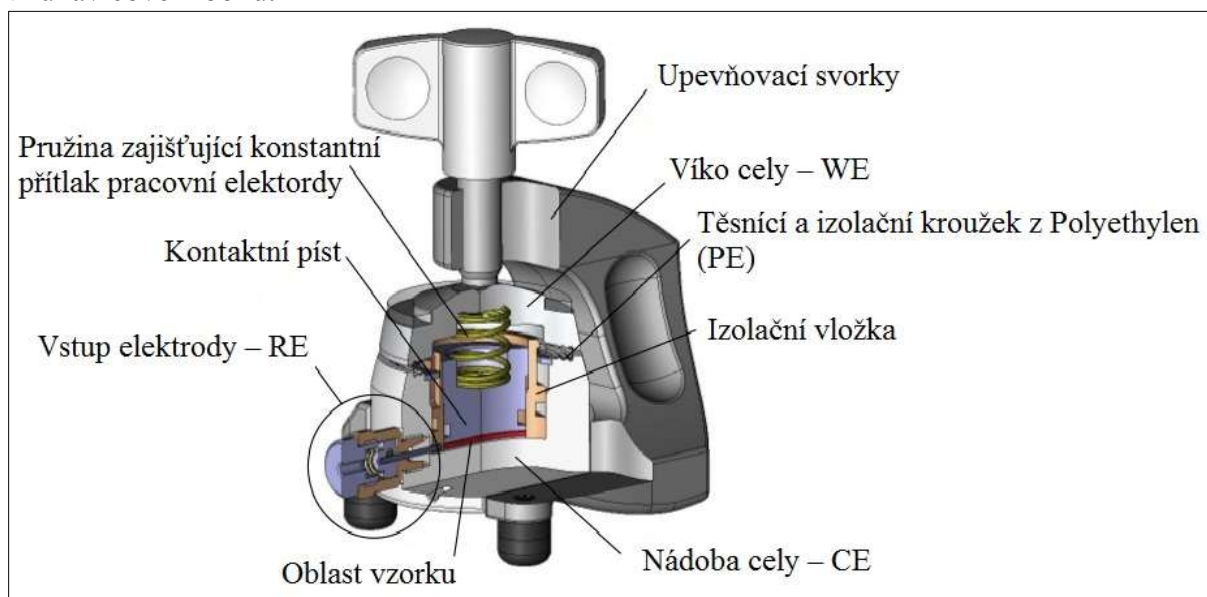
V případě čtyř-elektrodevého zapojení jak je znázorněno na Obr. 35b) má čtvrtá (pomocná) elektroda význam snímací elektrody, elektroda je napojena přímo na analyzovaném vzorku. Použití čtyř-elektrodevého zapojení je nutné v případech kdy ohmický kontakt mezi pracovní elektrodou a vzorkem má nezanedbatelně vysoký elektrický odpor.

V tomto experimentálním čtyř-elektrodevém zapojení pracují WE a CE jako elektrody sloužící k měření proudu. Následně pak SE a RE elektrody slouží k měření napětí, díky tomuto zapojení dosáhneme vynikající přesnosti odečítaného napětí jelikož přes SE elektrodu neprochází žádný proud.

Experimentální elektrochemická měření byla realizována v měřící cele, která je znázorněna na Obr. 36 níže. Tato elektrochemická cela byla použita u většiny realizovaných měření.

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

Sestavování těchto elektrochemických cel bylo realizováno v inertní atmosféře Argonu (Ar) v rukavicovém boxu.



Obr. 36. Elektrochemická měřící cela EL-CELL.[65]

Při experimentech byly použity různé potenciodynamické metody sloužící k charakterizaci a popisu vlastností elektrodových hmot. Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Ty doznaly v posledních desetiletích rychlého rozvoje a velkého rozšíření do laboratorní praxe. Příčinou byl jednak rychlý rozvoj počítačů kontrolovaných experimentálních zařízení s automatizovaným sběrem dat a jednak rozvoj matematického popisu potenciodynamických křivek. V důsledku toho lze v současnosti pomocí těchto technik získat poměrně rychle základní charakteristiky studovaného systému, s ohledem především na mechanismus elektrodového děje a jeho kinetické parametry. Mezi základní metody patří Cyklická Voltametrie (CV), Galvanostatické Cyklování (GC), Chronoamperometrie (CH) a Lineární Voltametrie (LV).

5.1.1 Cyklická Voltametrie – CV

Cyklická voltametrie je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu nehybné pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Z toho vyplývá, že základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze a rychlost posuvu potenciálu. Ovlivňovat lze rovněž vlastnosti elektrolytu, především koncentraci elektroaktivní látky a teplotu. Odezvou systému je tzv. polarizační křivka neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. Tato metoda nám podává informace o jednotlivých proudotvorných reakcích probíhajících v analyzovaném materiálu a lze kvantifikovat jejich velikost.

5.1.2 Lineární Voltametrie – LV

Voltametrie je elektroanalytickou metodou, při níž se sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který je na tuto elektrodu vkládán z vnějšího zdroje. Záznam této závislosti nazýváme polarizační křivka. Analytickým signálem je velikost proudu procházejícího elektrodou při vhodném

potenciálu v přítomnosti analytu. U lineární voltametrie se potenciál vkládaný na elektrodu lineárně mění s časem (roste nebo klesá).

5.1.3 Galvanostatické Cyklování – GC

Taktéž GCPL – Galvanostatic Cycling with Potential Limitation, tato metoda v představuje simulaci cyklického nabíjení a vybíjení akumulátoru. Měřeným vzorkem prochází definovaný proud s potenciálovým omezením a to jak při nabíjecím i vybíjecím cyklu. Během cyklování (střídání jednotlivých nabíjecích a vybíjecích cyklů) probíhá zaznamenávání potenciálu nezátíženého článku tzv. Open Circuit Voltage nebo může být po jistý čas aplikován konstantní potenciál, dokud není dosaženo limitního potenciálu. Výstupem mohou být data vyjadřující difuzní koeficient pohyblivých iontů apod. Z pohledu akumulátoru jako celku nám tato metoda dává představu o stabilitě (cyklovatelnosti) a kapacitě akumulátoru.

5.1.4 Chronoamperometrie – CH

Chronoamperometrie je potenciodynamická metoda založená na řízení potenciálu. Při níž je zaznamenáván proud procházející pracovní elektrodou v závislosti na skokové změně potenciálu přiloženém na pracovní elektrodu. Proudová odezva v závislosti na čase reflektuje gradient koncentrace nosičů náboje v blízkosti povrchu elektrody. Tato metoda je často používána k stanovení difúzních koeficientů elektroaktivních prvků či stanovení plochy elektrody. Touto metodou se dále dají studovat elektrodová kinetika spolu s reakčními mechanismy.

5.2 Výroba elektrod

Tento proces lze rozdělit do několika dílčích fází.

- Příprava elektrodové směsi (hmoty)
- Nanášení elektrodové hmoty
- Lisování elektrody
- Sušení elektrody

5.2.1 Příprava elektrodové směsi (hmoty)

Na základě informací získaných z literatury a předešlých experimentů, byl stanoven následující poměr jednotlivých složek viz Tabulka 1.

Tabulka 1. Poměry složek elektrodové hmoty.

Aktivní elektrodová hmota [hm.%]	Pojivo [hm. %]	Zvodivující přísada [hm. %]	Celkem [hm. %]
80	10	10	100

Hlavní složkou je aktivní elektrodová hmota, např. grafit, LTO apod.

Druhou složkou elektrodové hmoty je pojivo, v našem případě byl použit polyvinyliden fluorid (PVDF). PVDF patří do skupiny termoplastů, vyznačuje se vysokou mechanickou i elektrochemickou odolností. Jeho vlastnosti jsou stále až do přibližně 150 °C. V našem případě byl použit práškový PVDF od Sigma-Aldrich s.r.o. Při použití PVDF je nutné použít rozpouštědlo, které umožní homogenizaci PVDF s elektrodovou hmotou. Jako rozpouštědlo se používá n-methyl 2-pyrrolidon (NMP), jedná se o dusíkatou heterocyklickou sloučeninu.

V současné době se začíná komerčně používat jako pojivo styren butadiene rubber (SRB), oproti PVDF má několik zásadních výhod. SRB nepotřebuje rozpouštědlo NMP které je silně toxické, místo toho SRB používá rozpouštědla na bázi vody. Oproti PVDF je možné použít menší množství SRB pro dosažení srovnatelných účinků, přibližně 4 hm. %. Jako další výhodou SRB oproti PVDF lze spatřit v nižší ceně. Pojivo SRB je nová typ pojiva a jeho vliv na stabilitu, životnost a charakteristiky elektrody není ještě plně znám.

Třetí složkou elektrodové hmoty je zvodivující přísada, do záporných elektrodových hmot a také i do kladných se jako zvodivující přísada používá amorfni uhlík. Tento amorfni uhlík též nazývaný „Carbon black“ obaluje jednotlivá grafitová zrna tak aby byla v dobrém kontaktu mezi sebou resp. v dobrém elektrickém kontaktu s kolektorem. Tento materiál je částečně krystalický, ovšem pouze na velmi malé měřítku proto se také nazývá mikrokrystalický uhlík. Tyto malé krystalické části jsou schopny přijmout určité množství lithných iontů v prvních nabíjecích cyklu, po přijetí lithných iontů u těchto částí dochází k rozpadu a v dalších cyklech svoji se kapacitně účastní jen ve velmi omezené míře. V našem případě byl použit materiál od společnosti TIMCAL s označením C65, jeho parametry jsou uvedeny v Příloha A na konci práce.

5.2.2 Nanášení elektrodové hmoty

Elektrody použité v experimentech byly připraveny pomocí běžné technologie spočívající v nanášení viskózní elektrodové hmoty na měděnou fólii. Byla použita standardní jednostranně leštěná měděná fólie o tloušťce 50 μm , čistý měděný disk o průměru $\varnothing 18$ mm váží přesně 27,7 mg. K vytváření definované vrstvy elektrodové hmoty na měděnou fólii byly použity speciální tyče (viz Obr. 37 níže), které zaručují, že vrstva hmoty bude mít homogenní a přesně definovanou výšku.



Obr. 37. Tyče pro vytváření vrstev elektrodového materiálu.[48]

5.2.3 Lisování elektrody

Po nanášení hmoty na měděný kolektor následuje sušení za přítomnosti vzduchu a atmosférického tlaku při zvýšené teplotě 50° C. Při tomto sušení dochází k odpaření rozpouštědla NMP. Po vysušení jsou připraveny jednotlivé elektrody ve tvaru disku připraveny k měření. Každá elektroda má tvar disku o průměru $\varnothing 18$ mm s plochou elektrody 2,55 cm^2 . Takto připravené elektrody byly následně lisovány tlakem 2 tuny na cm^2 . Tato optimální hodnota lisovacího tlaku vychází z údajů uvedených v dizertační práci J. Makovičky [63] který se výzkumem lisovacího tlaku na vlastnosti elektrod zabýval.

5.2.4 Sušení elektrod

Poslední fází přípravy elektrod je jejich dehydratace. V aprotickém systému obsahujícím alkalické kovy je přítomnost vody silně nežádoucí. Sušení probíhalo při sníženého tlaku v rozsahu hrubého vakua, přibližně kolem 100 Pa. V těchto podmínkách byly elektrody ponechány minimálně 24 hodin, dále po tomto kroku byly elektrody přemístěny do rukavicového boxu „Glove boxu“ s argonovou atmosférou, kde byly připraveny ke kompletaci a k měření.

Všechny operace týkající se kompletace měřících cel byly prováděny v ochranné argonové (Ar) atmosféře rukavicového boxu.

6. Charakterizace parametrů záporných elektrodových materiálů

6.1 Vzorky přírodního grafitu

Z důvodů uvedených výše byly v práci použity přírodní grafitové materiály. Základní řadu přírodních grafitových materiálů tvořily čtyři vzorky přírodního grafitu s označením 2012, 2139, 280H, CR5995. Výrobcem přírodních grafitů s označením 2012, 2139, 280H je americká společnost Asbury Carbons sídlící v New Jersey, USA. Poslední vzorek přírodního grafitu CR5995 pochází od tuzemského výrobce Graphite Týn. Informace vydané výrobcem o jednotlivých vzorcích grafitu jsou uvedeny v přílohách viz Příloha B, Příloha C, Příloha D a Příloha E.

Hlavním morfologickým rozdílem ve struktuře jednotlivých grafitů představuje velikost jejich zrn a měrný povrch, velikosti zrn pro jednotlivé vzorky grafitu jsou uvedeny v přílohách uvedených výše. Měrný povrch jednotlivých vzorků grafitu spolu se souvisejícím měrným povrchem a objemem pórů jsou důležité parametry silně ovlivňující smáčivost, nasákavost materiálu a následné ztráty způsobené tvorbou SEI vrstvy. Tyto charakteristické parametry byly stanoveny pomocí porozimetrické analýzy, tato analýza využívá metodou Brunauer-Emmett-Teller (BET), bylo použito zařízení od společnosti Quantachrome, model NovaWin, výsledky pro jednotlivé vzorky grafitu jsou zaznamenány Tabulka 2 níže.

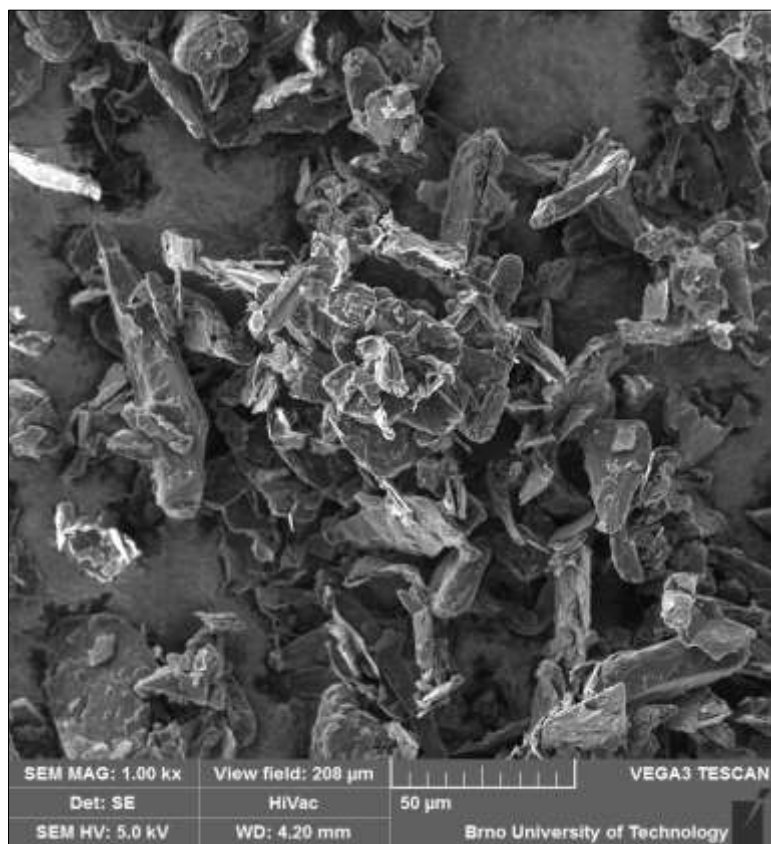
Tabulka 2. Výsledky BET analýzy.

Vzorek předního grafitu	Měrný povrch [m ² /g]	Analýza pórů		
		Měrný objem pórů [cm ³ /g]	Měrný povrch pórů [m ² /g]	Průměr pórů [nm]
2012	2,05	0,017	7,71	4,03
2139	7,86	0,019	14,65	2,17
280H	5,45	0,031	12,86	2,54
CR5995	17,03	0,084	75,49	1,83

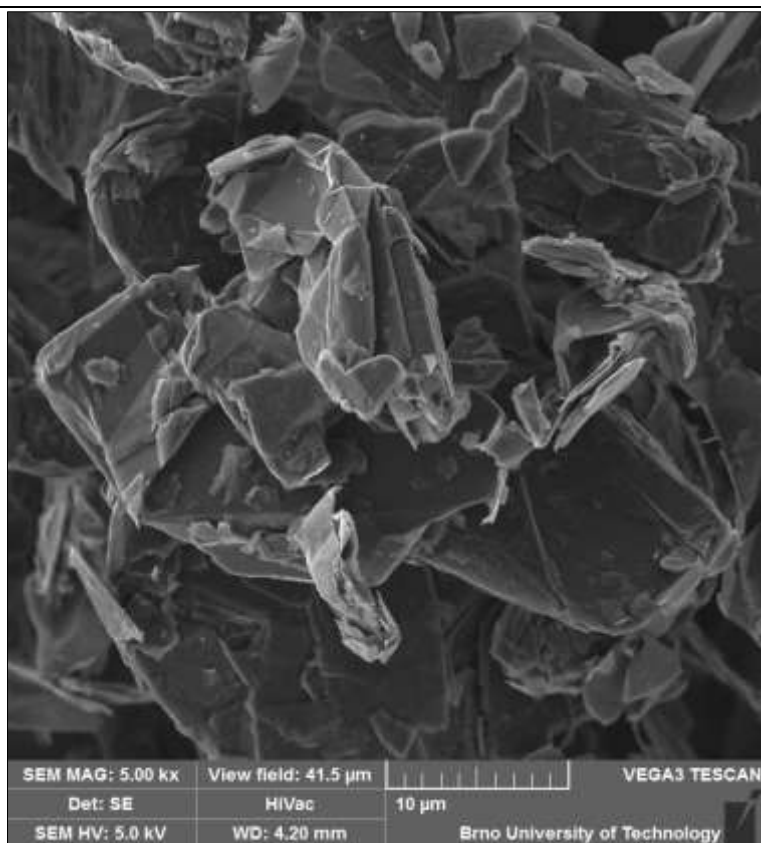
Jednotlivé grafitové vzorky byly nasnímány pomocí elektronového mikroskopu typu Scanning Electron Microscope (SEM) od firmy Tescan. Snímky jednotlivých vzorků přírodního grafitu jsou zobrazeny následně, vzorek 280H na Obr. 38 a Obr. 39, vzorek 2012 na Obr. 40 a Obr. 41, vzorek 2139 na Obr. 43 a **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a poslední vzorek CR5995 na Obr. 44 a Obr. 45 níže.

Tyto vzorky přírodních grafitů byly následně charakterizovány pomocí techniky GCPL za účelem zjištění jejich vratné kapacity a stability během cyklického nabíjení a vybíjení. Vzorek

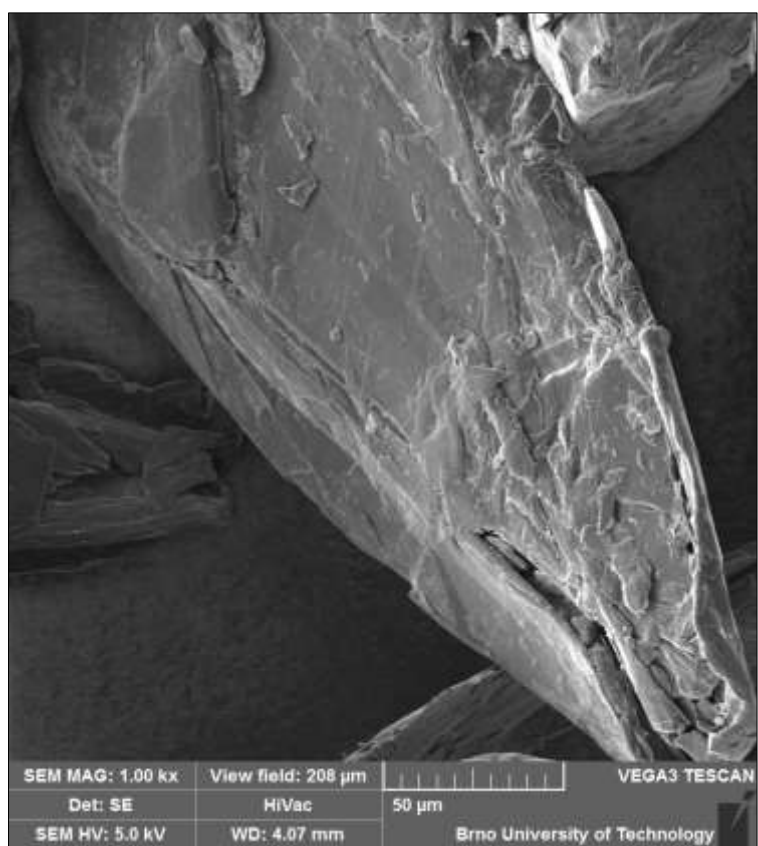
přírodního grafitu dosahující nejlepších parametrů byl následně vybrán pro další experimentální práci.



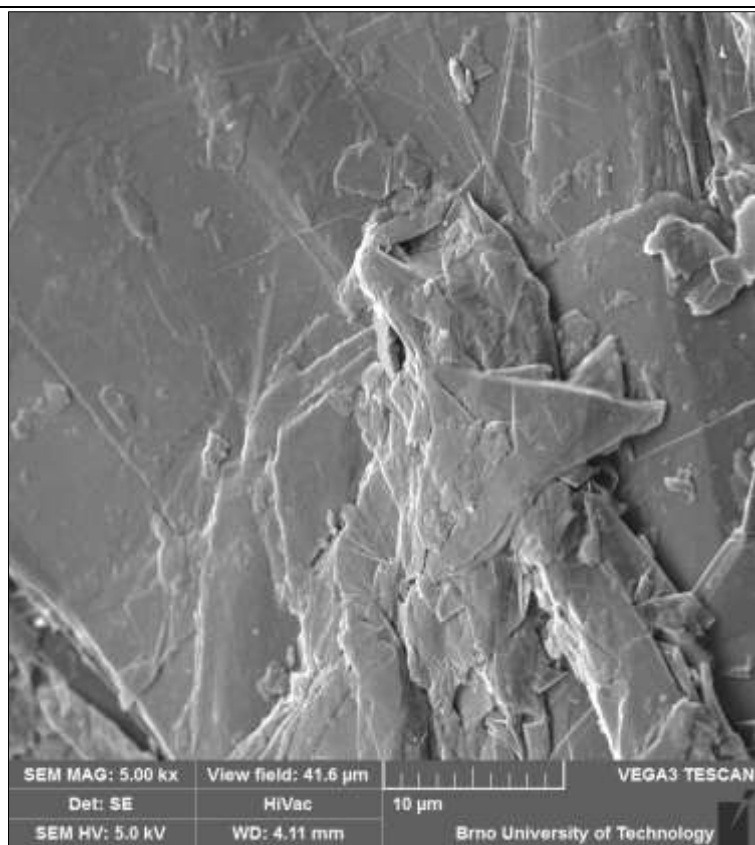
Obr. 38. SEM snímek přírodního grafitu s označením 280H, zvětšení 1000 krát.



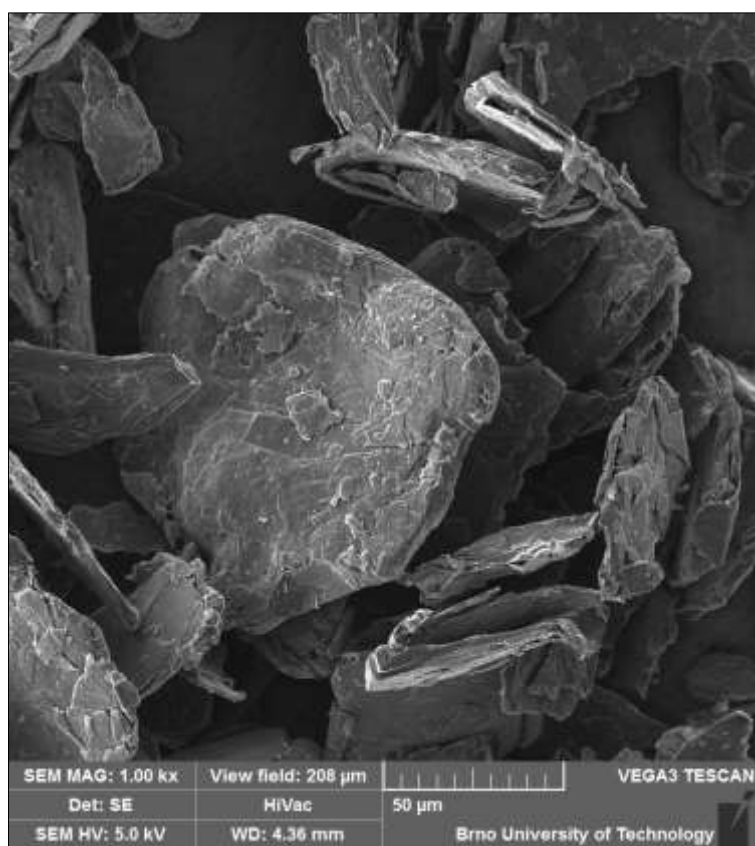
Obr. 39. Mikrosnímek vzorku 280H, zvětšení 5000 krát.



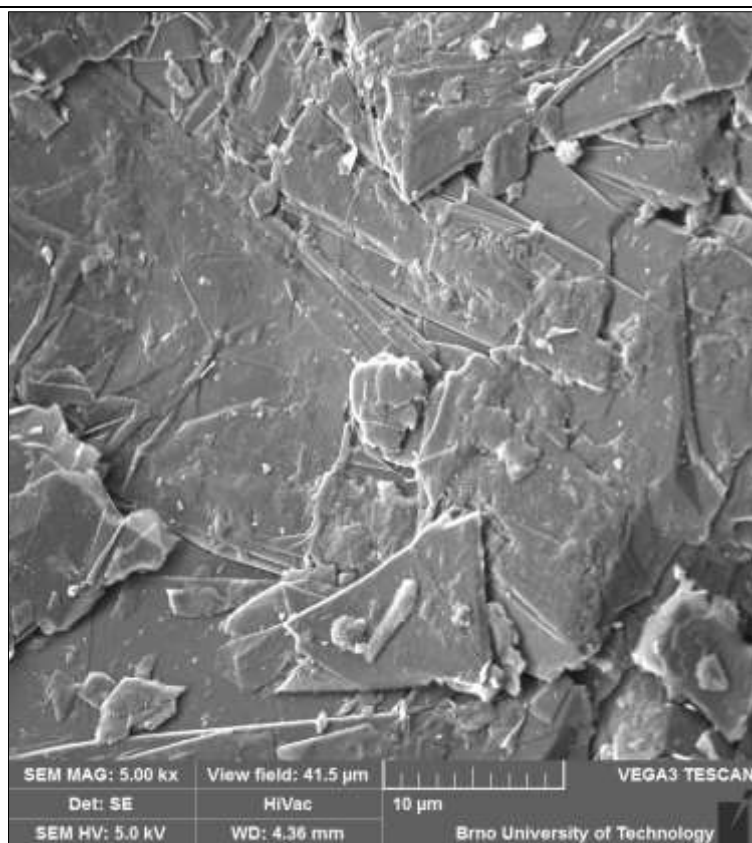
Obr. 40. Snímek vzorku s označením 2012, zvětšení 1000 krát.



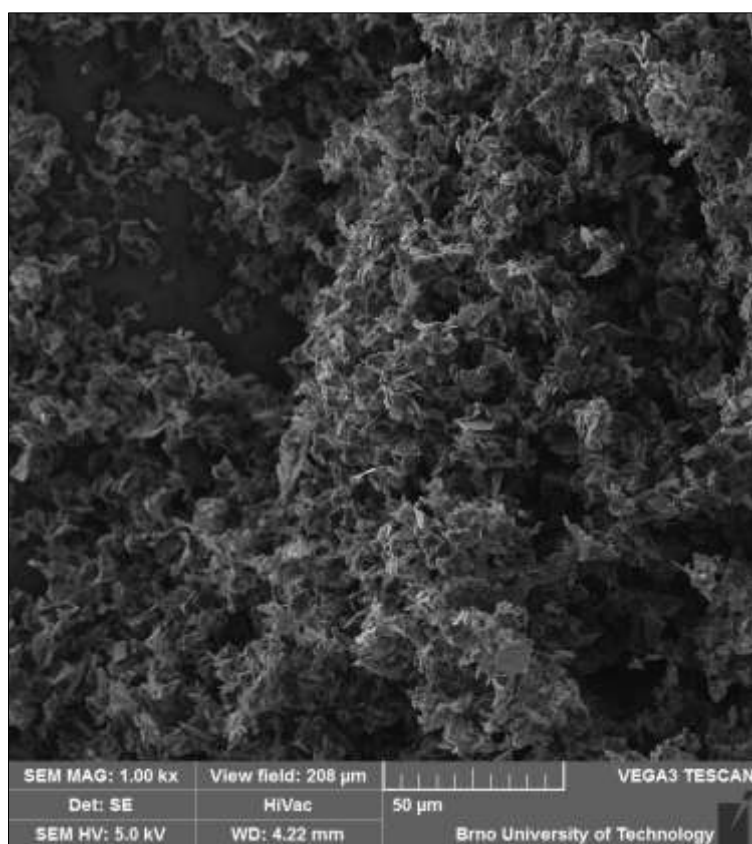
Obr. 41. SEM, vzorek 2012 zvětšení 5000 krát.



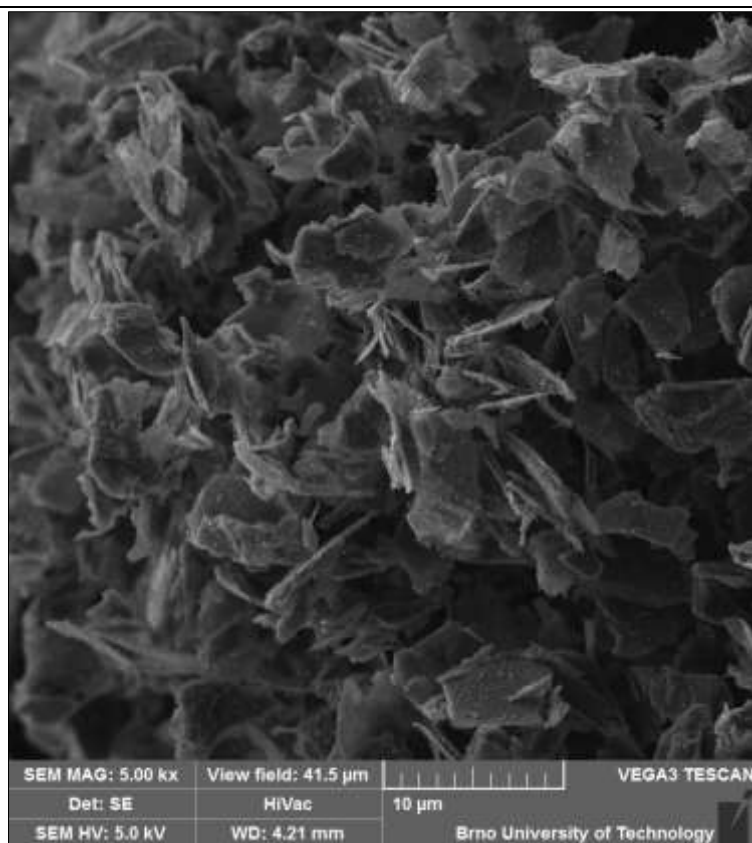
Obr. 42. Snímek přírodního grafitu s označením 2139, zvětšení 1000 krát.



Obr. 43. SEM, vzorek 2139, zvětšení 5000 krát.

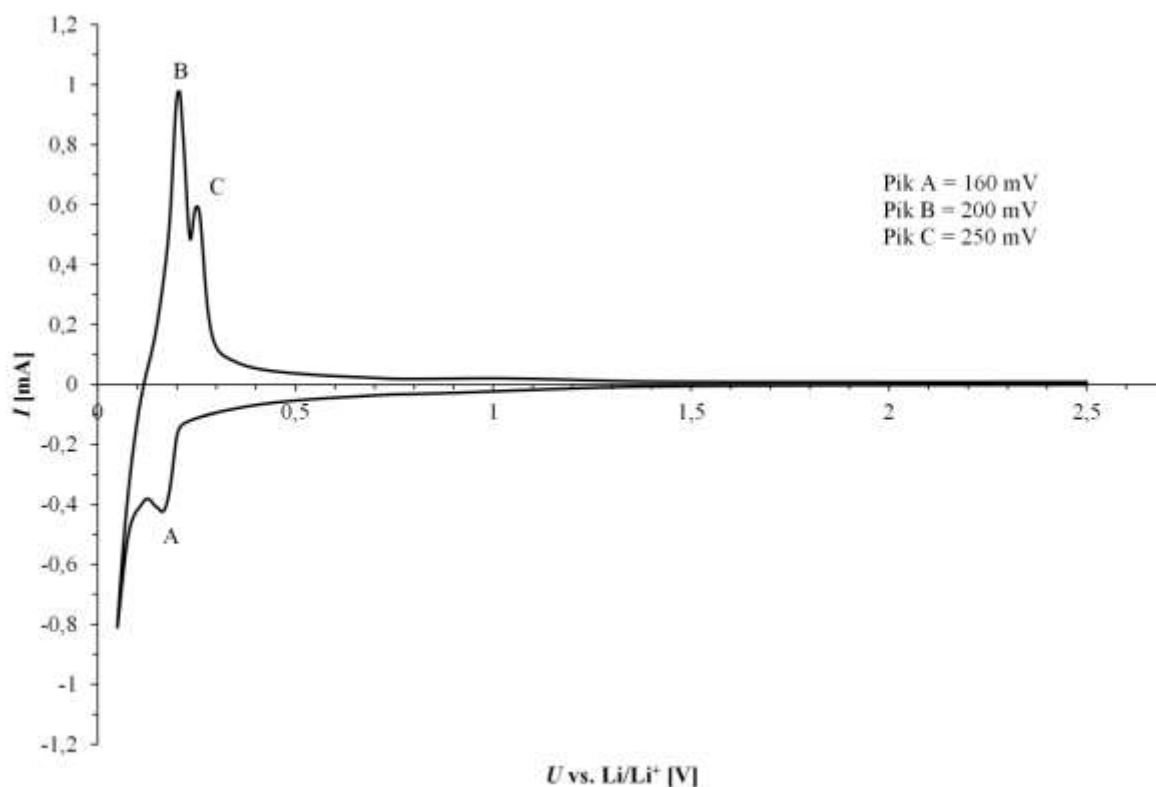


Obr. 44. SEM snímek přírodního grafitu s označením CR5995, zvětšení 1000 krát.



Obr. 45. Mikrosnímek vzorku CR5995, zvětšení 5000 krát.

Základní průběh cyklické voltametrie, tato křivka je společné pro všechny vzorky přírodního grafitu, je zobrazen na Obr. 46 níže. Z této charakteristiky lze zjistit reakční potenciály grafitu vůči kovovému lithiu. Jednotlivé píky představují interkalaci lithných iontů do struktury grafitu a vytváření nestechiometrické sloučeniny LiC_x .



Obr. 46. Cyklická voltametrie přírodního grafitu.

V záporné části osy Y (pod osou X) se nachází redukční oblast představující nabíjení záporné elektrodové hmoty. Nad osou X se nachází oxidační oblast, která představuje vybíjení elektrodové hmoty. Pík A představuje redukční (nabíjecí) pík poukazující na interkalaci lithných kationtů do grafitu. Oproti tomu pík B a C představují oxidační (vybíjecí) píky, tedy deinterkalaci lithných iontů z grafitu. Pík B představuje oxidaci sloučeniny LiC_6 která je představuje nejhojnější koncentraci lithných iontů tedy i elektronů, oproti tomu pík C představuje oxidaci sloučeniny LiC_{12} viz Obr. 28 a Obr. 29 výše.

Vzorky přírodního grafitu, uvedené v Tabulka 2 byly následně charakterizovány pomocí techniky GCPL pro stanovení jejich kapacitních parametrů. Nejdůležitějším řídicím parametrem je velikost zatěžovacího proudu, v našem případě byla vždy použita hodnota vypočtená dle vzorce (13) níže, jedná se o tzv. pěti hodinový proud označovaný dále I_5 .

$$I_5 = \frac{m_{el} \cdot C_{teor.}}{X} \quad [\text{mA}] \quad (13)$$

kde

m_{el} hmotnost aktivní elektrodové hmoty [kg]

$C_{teor.}$ Teoretická kapacita materiálu [$\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$]

X Koeficient udávající relativní poměr zatěžovacího proudu vzhledem ke kapacitě elektrody. Například pro $X = 1$ se jedná o tzv. hodinový proud.

Příklad výpočtu zatěžovacího pětihodinového proudu I_5 pro elektrodu jejíž aktivní materiál představuje grafit a hmotnost této elektrody je 6 mg je uveden níže.

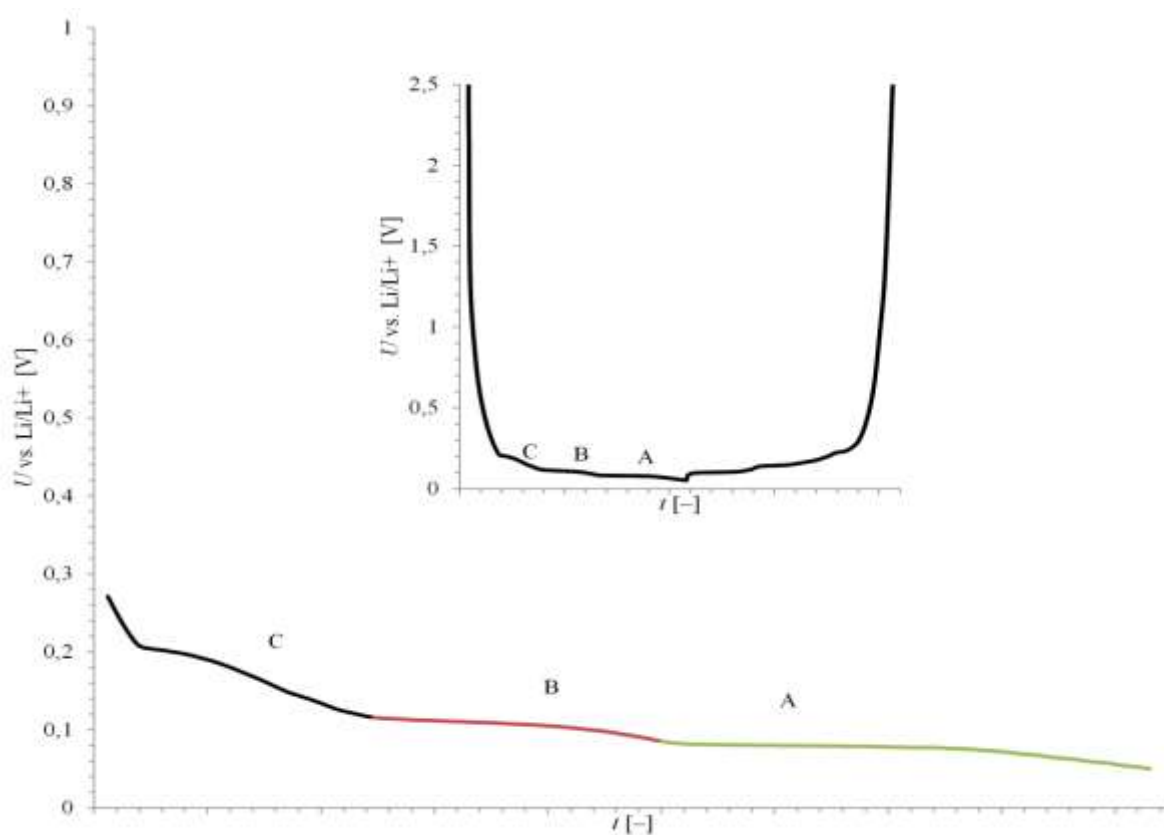
$$I_5 = \frac{0,006 \cdot 372}{5} \doteq \underline{0,44 \text{ mA}}$$

Na Obr. 47 je zobrazena charakteristika popisující jeden cyklus (nabití a vybití) záporné elektrody tvořené přírodním grafitem. Jednotlivá plata (plató) reprezentující formování sloučeniny LiC_x jsou označena indexy A, B a C.

Bod C označuje oblast počáteční lithiace, tento proces souvisí s postupným vnikáním lithných iontů do struktury a vytvářením různých fází v poměrech $\geq \text{LiC}_{18}$.

Index B odpovídá potenciálu v rozmezí 120 až 90 mV a formování sloučeniny LiC_{12} .

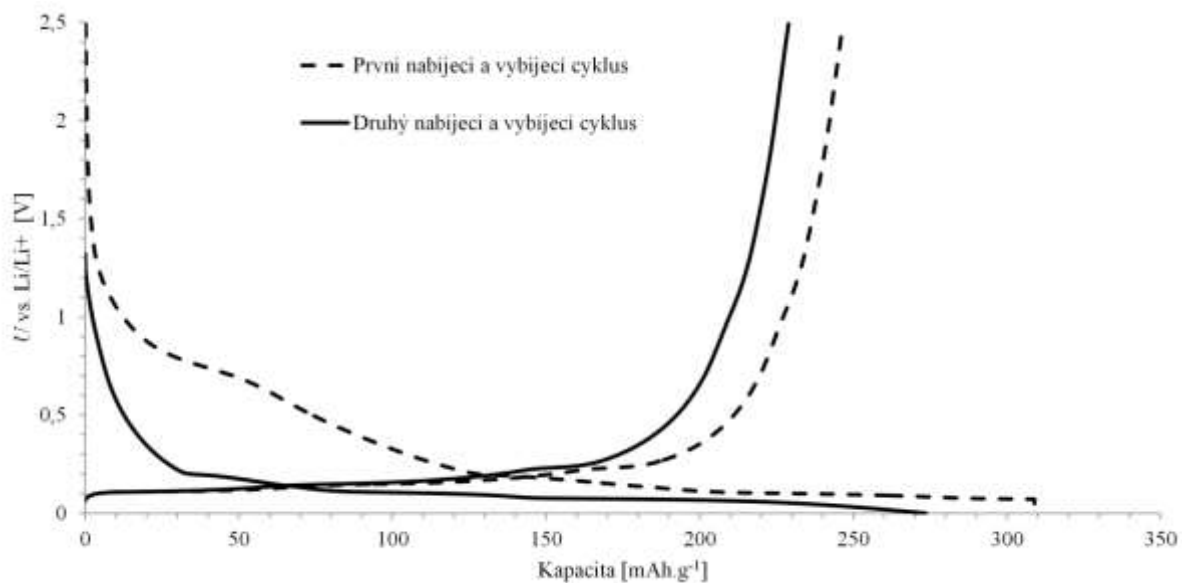
Potenciál označený A odpovídá napětí v rozmezí 90 mV až 55 mV a formování sloučeniny LiC_6 .



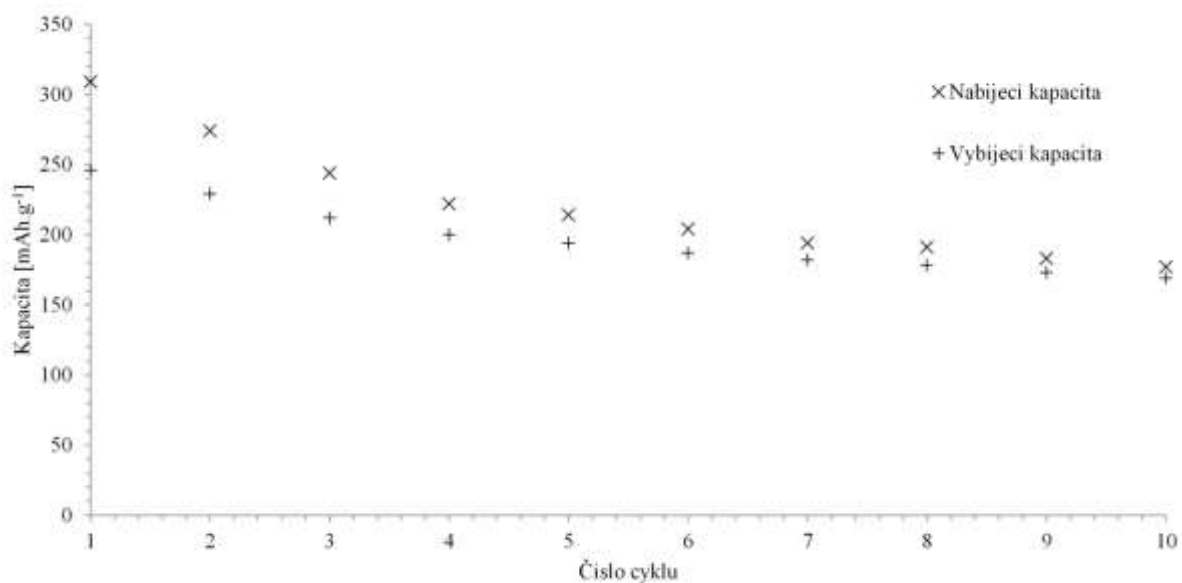
Obr. 47. Jeden úplný cyklus záporné elektrody tvořené přírodním grafitem.

6.2 Výsledky měření vzorků přírodního grafitu

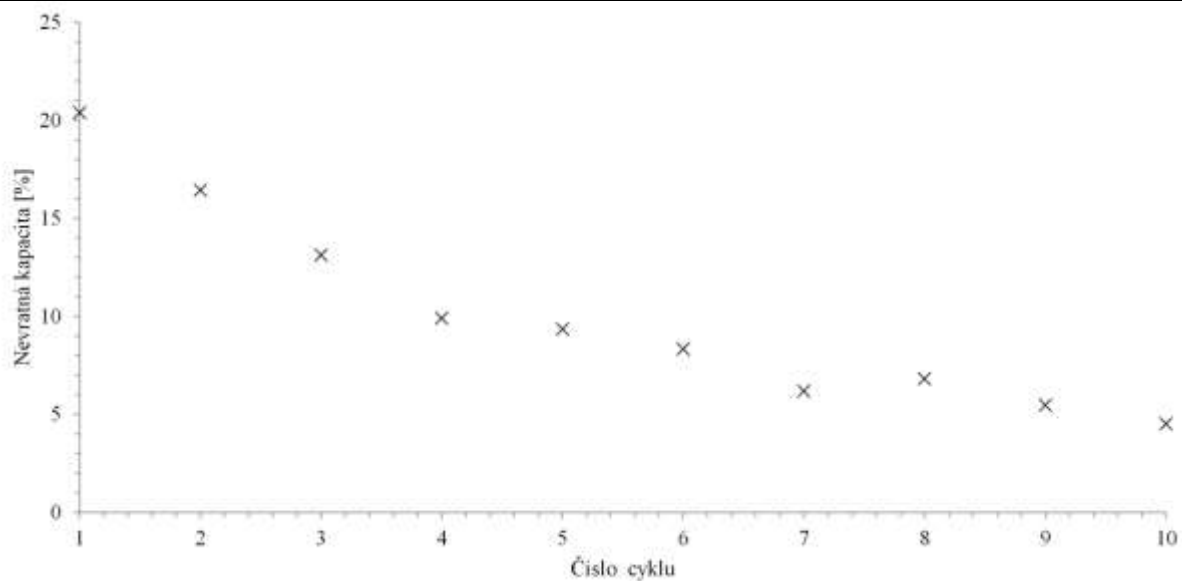
Jednotlivé vzorky přírodního grafitu byly vyšetřeny z pohledu vratné a nevratné kapacity během cyklování. Charakteristiky vzorku přírodního grafitu s označením 280H jsou zobrazeny na Obr. 48, Obr. 49 a Obr. 50 níže. Charakteristiky vzorku s označením 2139 jsou zobrazeny na obrázcích níže (Obr. 51, Obr. 52, Obr. 53). Kapacitní charakteristiky vzorku 2012 jsou zobrazeny na Obr. 54, Obr. 55 a Obr. 56. Poslední vzorek v řadě s označením CR5995 je prezentován na Obr. 57, Obr. 58 a Obr. 59 níže. Galvanostatické nabíjecí křivky jsou zobrazeny v Obr. 48, 51 a 57. Z nich určené nabíjecí a vybití křivky jsou uvedeny v Obr. 49, 52 a 59, zatímco postupný pokles nevratné kapacity ukazují Obr. 50, 59 a 60 pro čtyři zkoumané materiály.



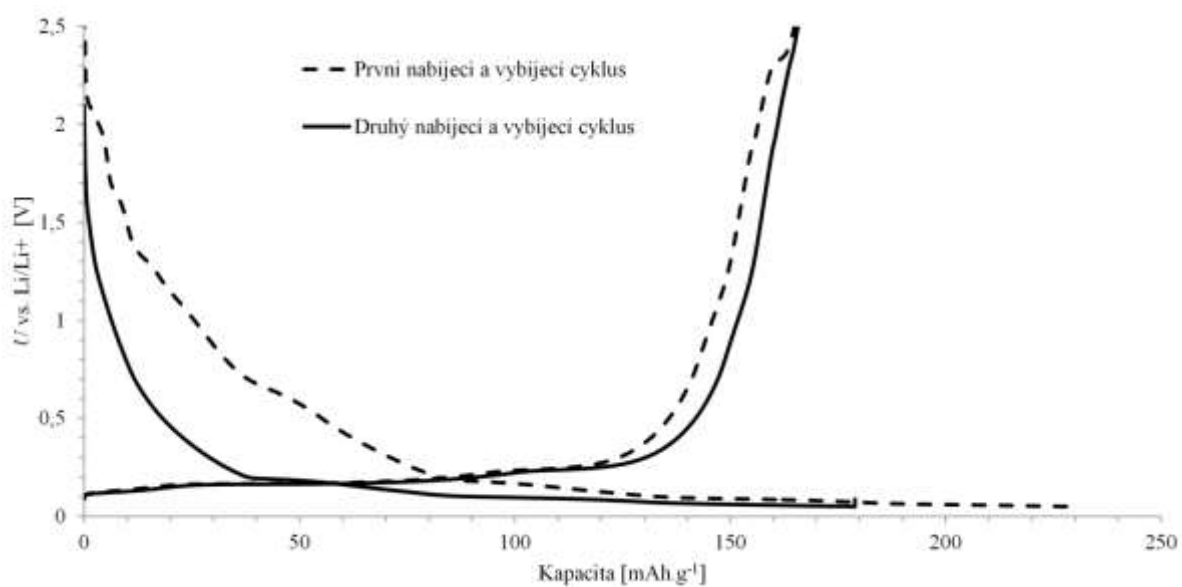
Obr. 48. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu 280H.



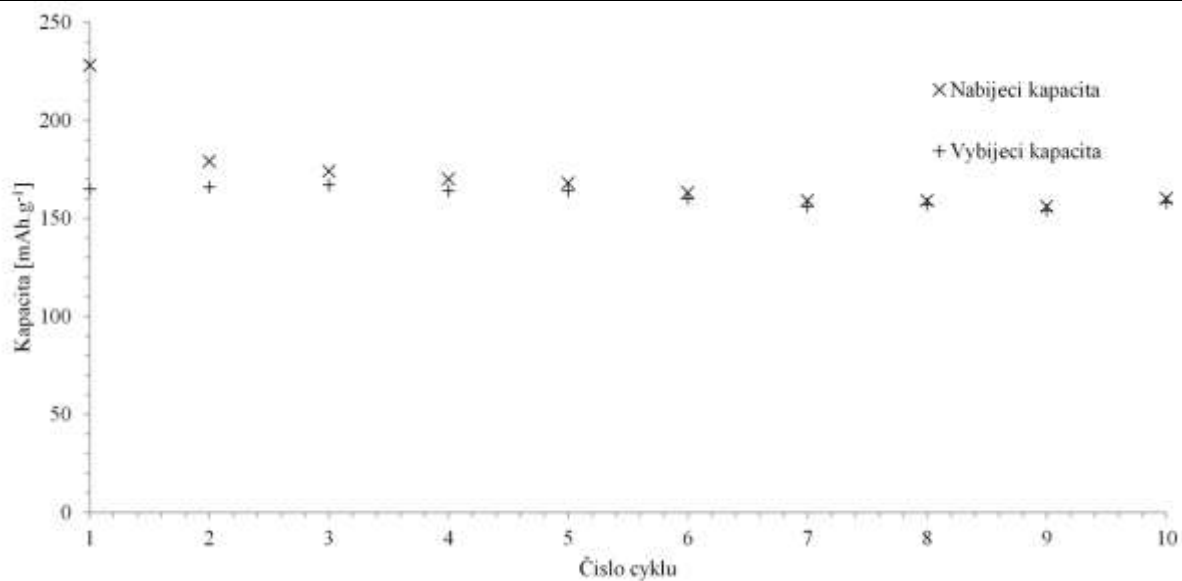
Obr. 49. Zobrazení nabíjecí a vybíjecí kapacity pro každý z deseti cyklů vzorku 280H.



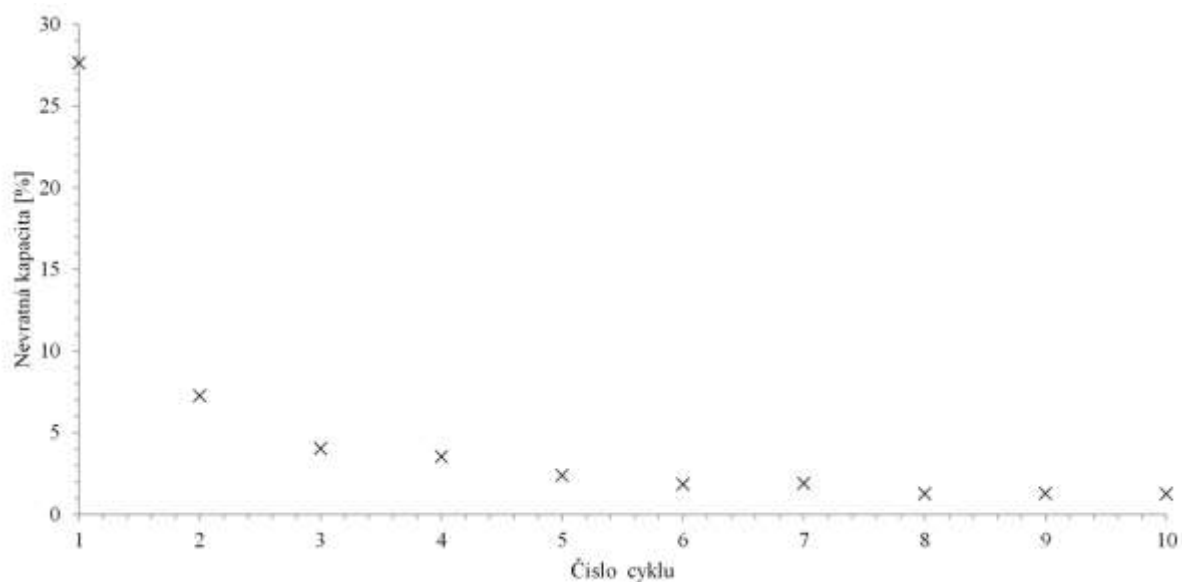
Obr. 50. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech pro každý z deseti cyklů (280H).



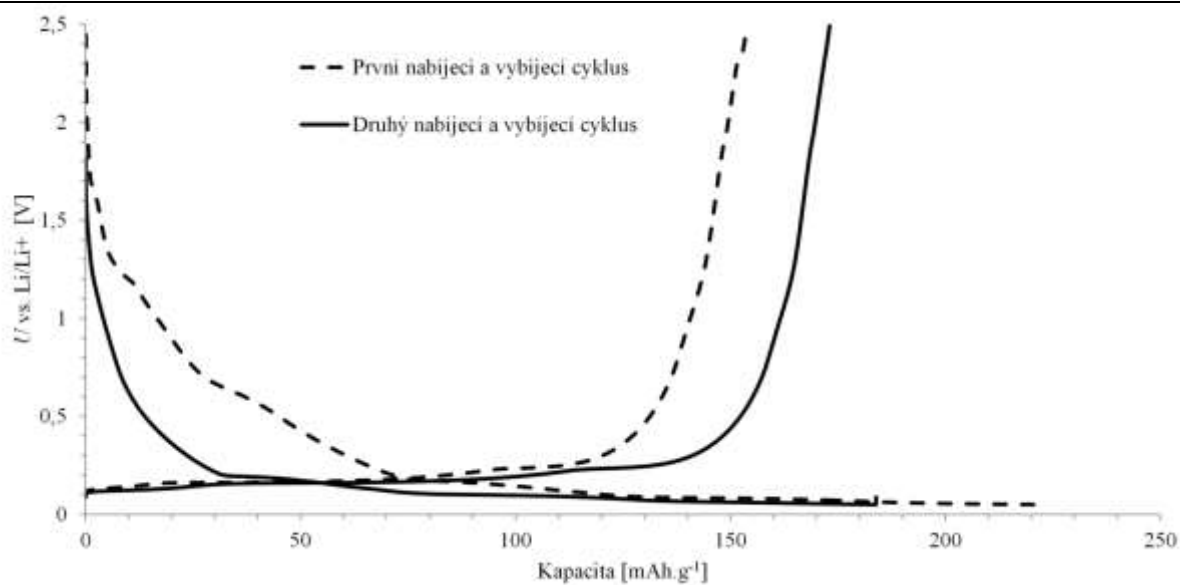
Obr. 51. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu 2139.



Obr. 52. Nabíjecí a vybíjecí kapacita pro deset cyklů vzorku 2139.

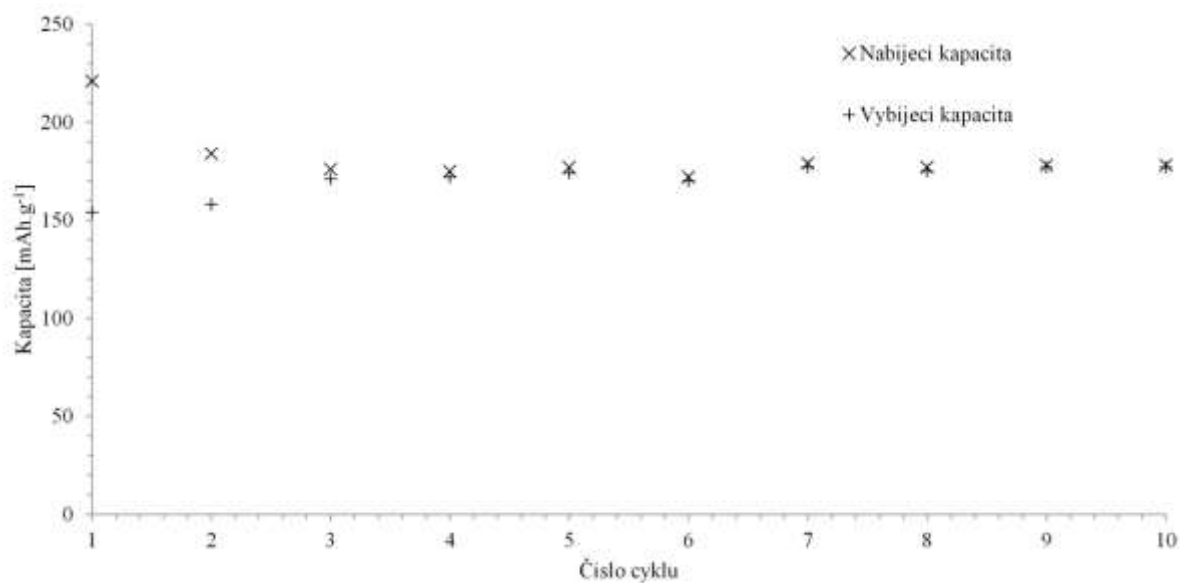


Obr. 53. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech v každém z deseti cyklů.

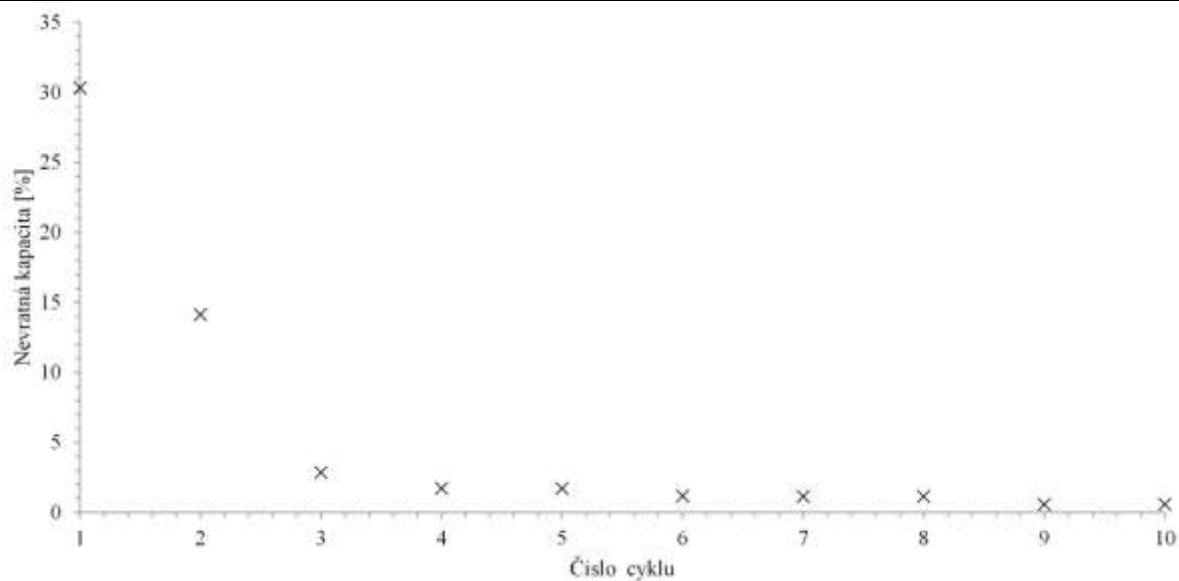


Obr. 54. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu s označením 2012.

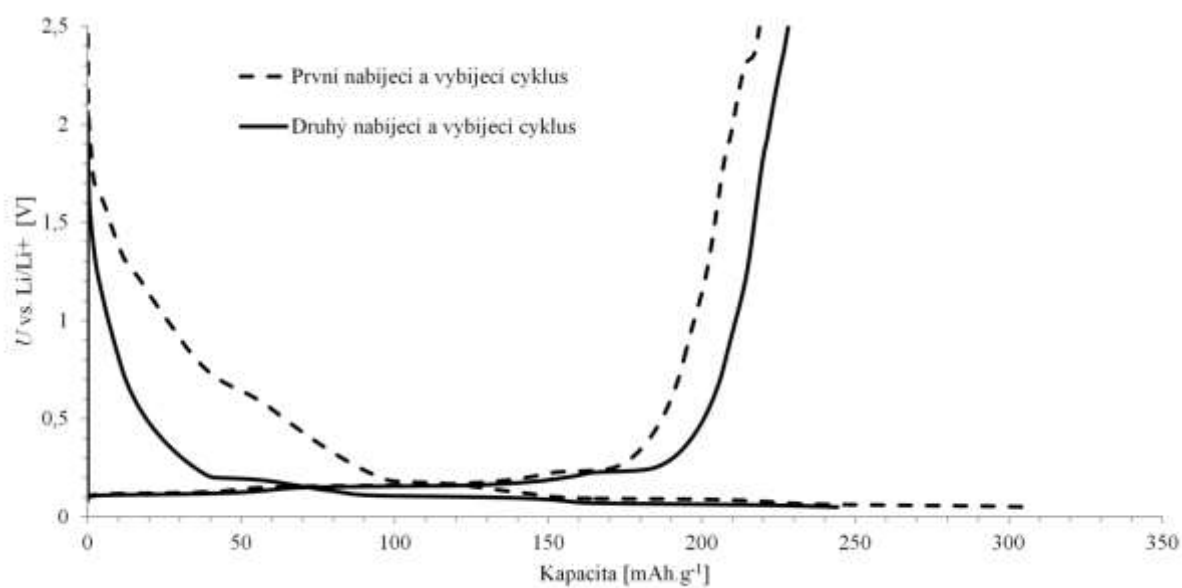
Za zmínku stojí, že vybíjecí kapacita druhého cyklu je u tohoto vzorku zřetelně vyšší.



Obr. 55. Nabíjecí a vybíjecí kapacita v každém z deseti cyklů vzorku 2012.

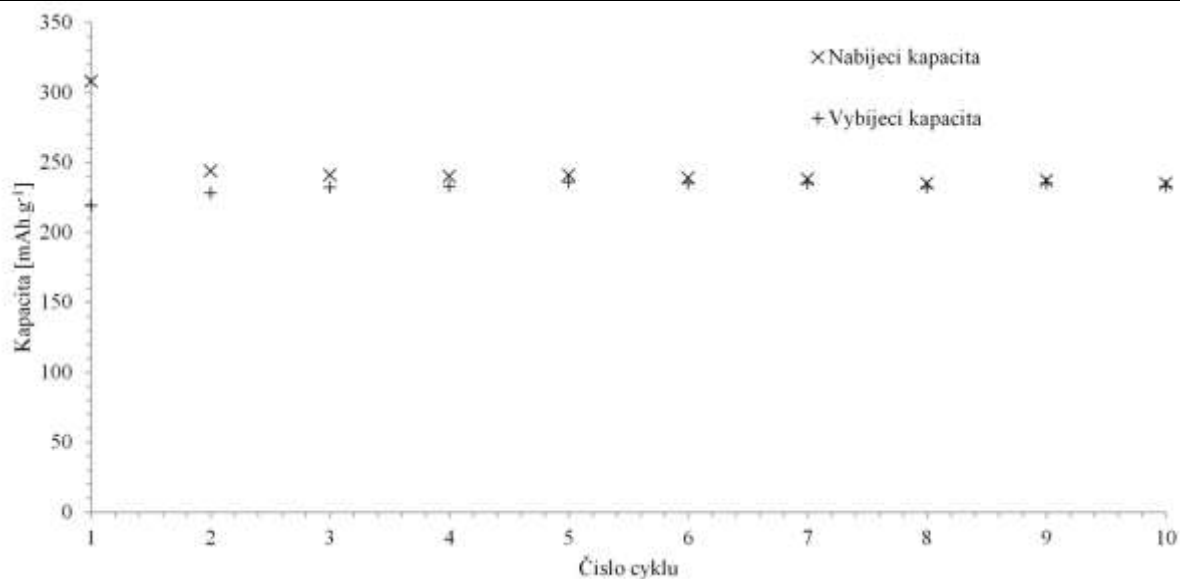


Obr. 56. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech v každém z deseti cyklů pro vzorek 2012.

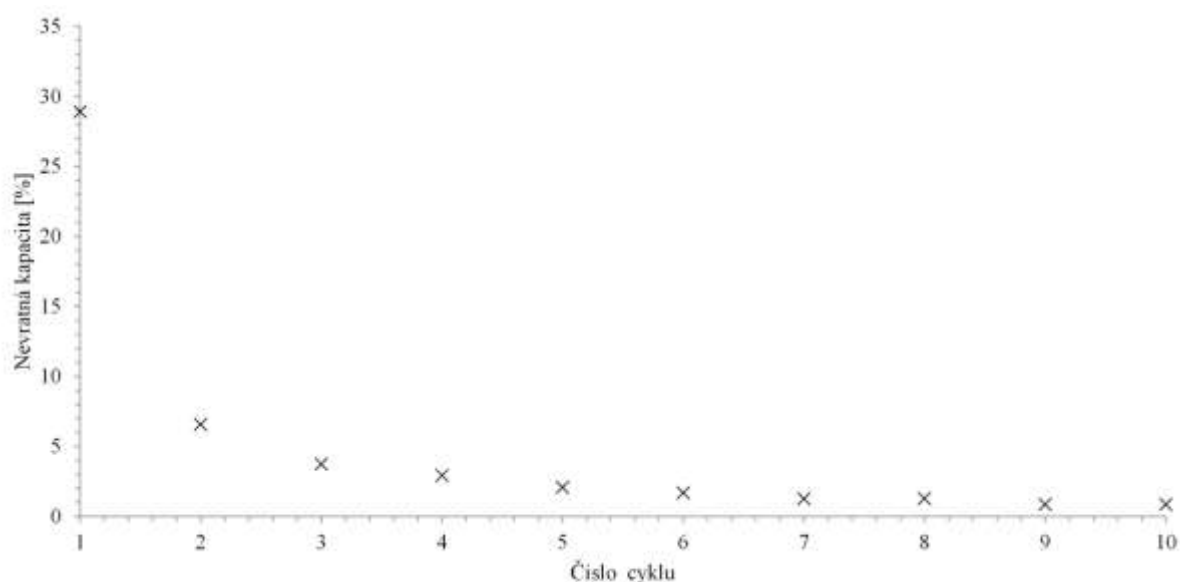


Obr. 57. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu CR5995.

Kapacita pro vybíjení je v druhém cyklu rovněž vyšší, i když rozdíl oproti předchozímu vzorku není tak nápadný.



Obr. 58. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v každém z deseti cyklů vzorku CR5995.



Obr. 59. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech pro každý z deseti cyklů pro vzorek CR5995.

Na základě výše prezentovaných charakteristik, nejvýhodnějších parametrů z pohledu záporné elektrodové hmoty pro lithium-iontový článek dosáhl vzorek přírodního grafitu s označením CR5995. Nevratnou kapacitu v prvním cyklu (29 %) má srovnatelně vysokou s ostatními vzorky. Jeho předností je stabilní vratná kapacita a malá nevratná kapacita v dalších cyklech, např. pro 10. cyklus má vzorek vratnou kapacitu 233 mA.h.g⁻¹ spolu s nevratnou kapacitou < 1 %. Na základě těchto hodnot byl vzorek CR5995 vybrán pro experimenty s lithiací záporných elektrodových hmot před použitím do článku.

Vzorky 2139 a 2012 vykazují velmi podobné parametry, oproti vzorku 2139 má vzorek 2012 výrazně větší nevratnou kapacitu v druhém cyklu, přibližně o 9 %. Vzorek 280H disponuje nejhoršími charakteristikami ze všech zkoumaných vzorků přírodního grafitu, co se nevratné kapacity týká, viz Obr. 50 výše. Tyto ztráty mohou být způsobeny bortící se strukturou zrn grafitu což vede k ztrátě kontaktu s kolektorem a vzniku kvazi-potenciálů.

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

Jak je patrné z Tabulka 2 výše, nejvhodnější se ukázal vzorek s relativně největší měrnou plochou a objemem pórů. Objem pórů a velikost jejich povrch úzce souvisí s pronikáním elektrolytu do grafitových zrn a tedy i efektivnější saturací grafitu lithnými ionty.

Vzorek přírodního grafitu CR5995 byl následně podroben testování proudové zatížitelnosti anglicky „Rate-Capability“ (RC), tato metoda spočívá ve zvyšování odebíraného (vybíjecího) zatěžovacího proudu z elektrodového materiálu během jednotlivých cyklů. Výpočet zatěžovacího proudu je totožný s postupem uvedeným výše viz vzorec (13). Celková kapacita materiálu testovaného vzorku přírodního grafitu CR5995 byla odhadnuta na 240 mA.h.g⁻¹ viz Obr. 58. Tato kapacita odpovídá hodnotě 1 C což je tzv. hodinový proud (v uvažovaném případě kdy aktivní elektrodová hmota váží 1 g). Běžně se pro testování využívá pětihodinový proud tedy 0,2 C. V našem případě byl použit vždy pětihodinový proud (0,2) pro nabíjení a rozdílný proud pro vybíjení, viz Tabulka 3 níže.

Tabulka 3. Přehled vybíjecích (zatěžovacích) proudů pro metodu RC.

Číslo cyklu	Nabíjecí proud $I_{nab.} = x \cdot C$	Vybíjecí proud $I_{nab.} = x \cdot C$	Nabíjecí proud* [mA]	Vybíjecí proud* [mA]
1.	0,2	0,2	0,39	0,39
2.	0,2	0,5	0,39	0,96
3.	0,2	1,0	0,39	1,92
4.	0,2	2,0	0,39	3,98
5.	0,2	5,0	0,39	9,96
6.	0,2	0,2	0,39	0,39

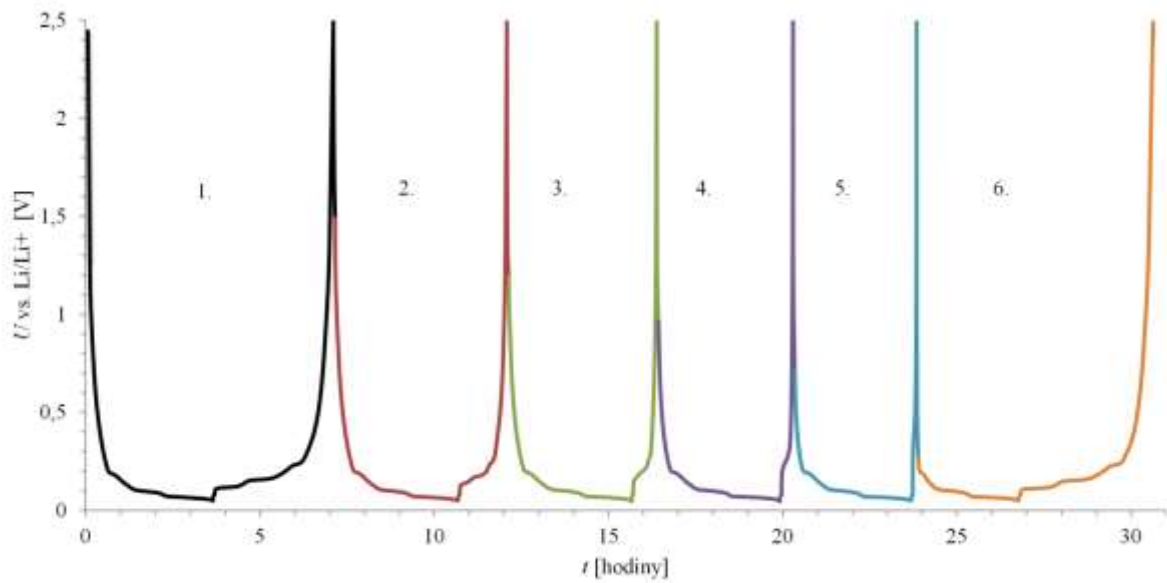
Poznámka

* Uvedené nabíjecí a vybíjecí proudy jsou vztaženy na případ kdy hmotnost aktivní elektrodové hmoty $m_{el.} = 8,3$ mg. Většina připravených elektrod disponovala aktivní elektrodovou hmotou v rozmezí 5 mg až 10 mg.

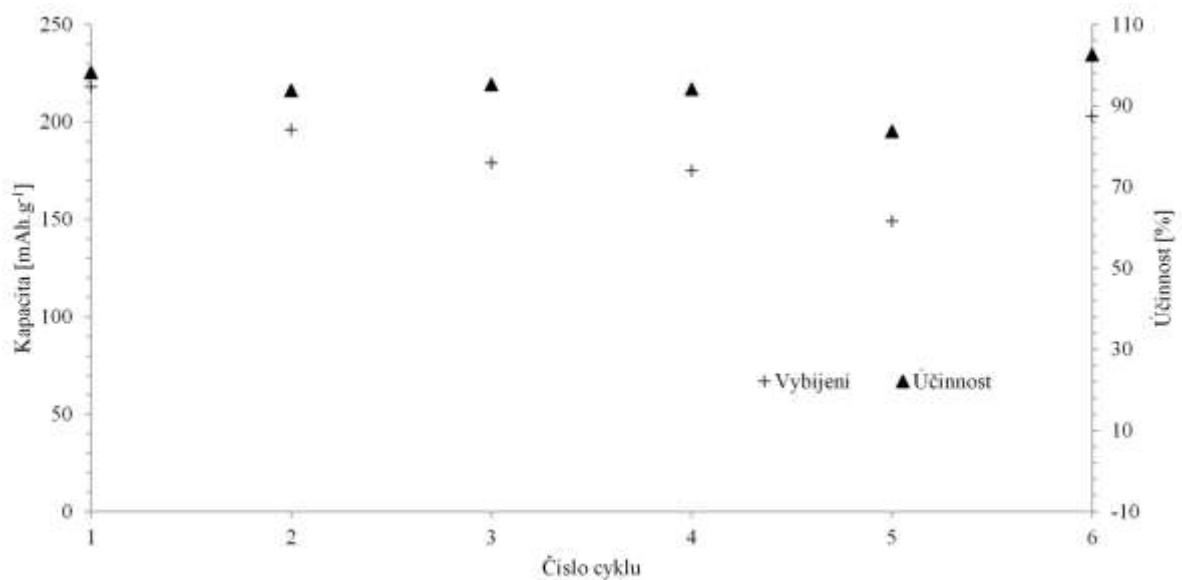
Výsledky proudových zatěžovacích testů přírodního grafitu CR5995 jsou prezentovány na Obr. 60, Obr. 61, Obr. 62 Obr. 63 níže. Tyto charakteristiky odpovídají konkrétním nastavením zatěžovacích proudů v jednotlivých cyklech, které jsou uvedeny v Tabulka 3. Spolu s kapacitou byla vyhodnocována Coulombická účinnost, udávající poměr mezi náboj dodaným do materiálu a odebraným v rámci každého cyklu, viz rovnice (14) níže.

$$\eta = \frac{\text{Nabíjecí kapacita}}{\text{Vybíjecí kapacita}} \cdot 100 [\%] \quad (14)$$

Obr. 60 vývoj potenciálu pracovní elektrody během galvanostatického cyklování při různých zatěžovacích proudech viz Tabulka 3. Z grafů je patrný pokles kapacity při vysokém stupni zatížení (5. cyklus), kde vratná kapacita dosáhla 149 mA.h.g⁻¹. V tomto cyklu dosáhla nevratná kapacita svého maxima 16 % viz Obr. 63. Je patrný také pokles nabíjecích kapacit u cyklům, jimž předcházela cyklus s větším vybíjecím proudovým zatížením viz Obr. 62. V případě nevratné kapacity je zajímavý úkaz v podobě záporné nevratné kapacity u 6. cyklu, záporné znaménko znamená že v daném cyklu byl získán z elektrodového materiálu větší náboj nežli byl do něj dodán. Tato záporná hodnota nevratné kapacity je pravděpodobně způsobena lithnými atomy, které se během předcházejícího cyklu nebyly schopny díky rychlé objemové změně z elektrody deinterkalovat a zůstaly v ní uvězněny.

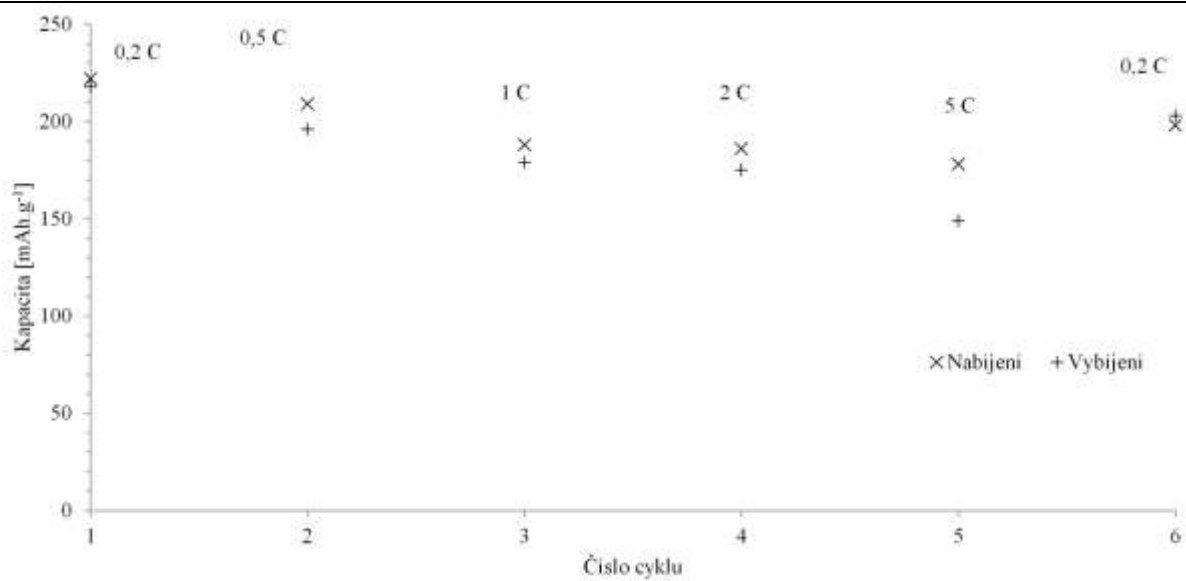


Obr. 60. Průběh jednotlivých cyklů při různých proudových zatíženích viz Tabulka 3.

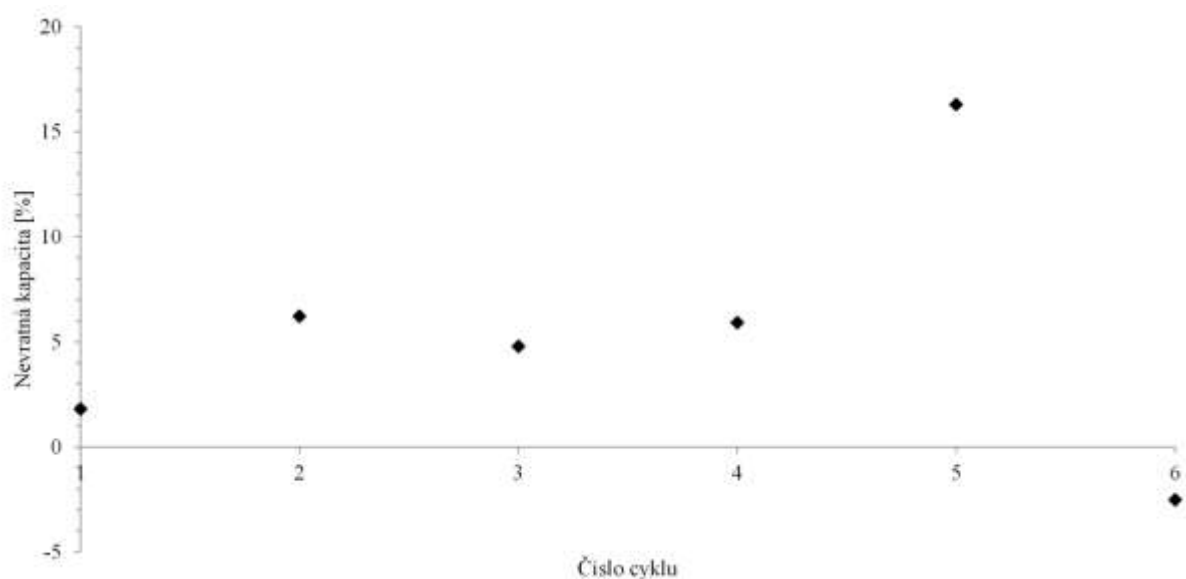


Obr. 61. Porovnání vybíjecí kapacity elektrodové hmoty pro různé stupně zatížení.

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory



Obr. 62. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech.



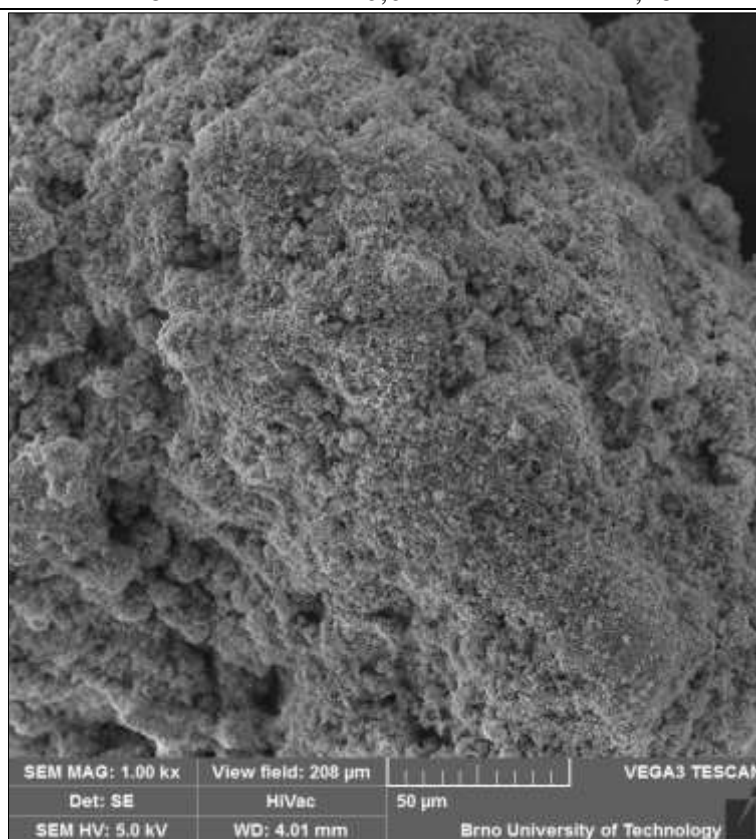
Obr. 63. Velikost nevratné kapacity přírodního grafitu CR5995 v jednotlivých cyklech.

6.3 LTO materiál

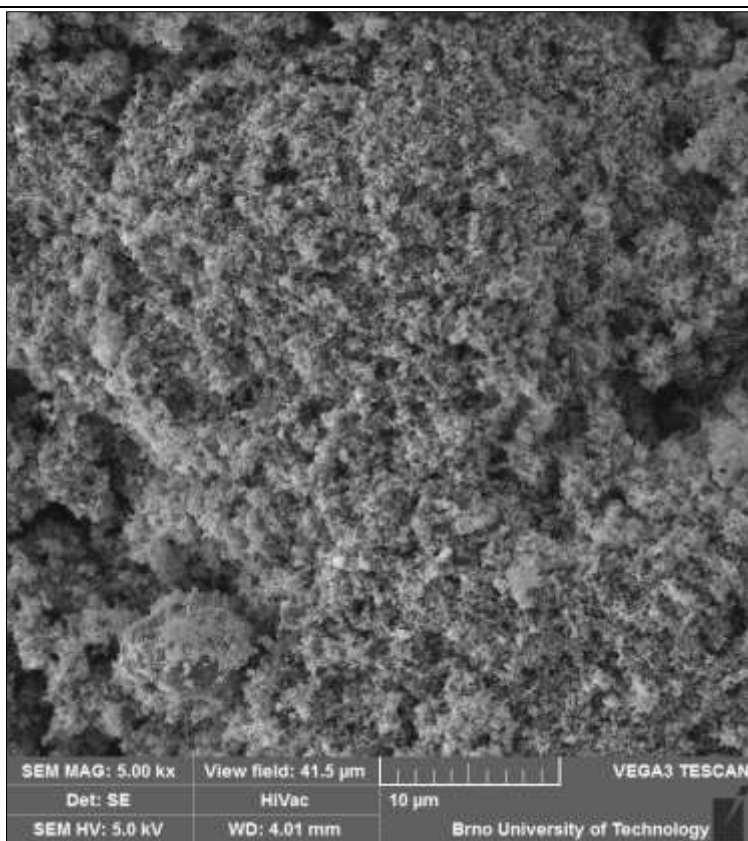
LTO materiál použitý v této práci pochází od výrobce Sigma Aldrich s.r.o. Tabulka 4 níže zobrazuje hodnoty získané BET analýzou. Obr. 64 a Obr. 65 ukazují snímky pořízené prostřednictvím SEM.

Tabulka 4. Výsledky BET analýzy.

Vzorek předního grafitu	Měrný povrch [m ² /g]	Analýza pórů		
		Měrný objem póru [cm ³ /g]	Měrný povrch pórů [m ² /g]	Průměr pórů [nm]
LTO	18	0,011	4,28	2,81

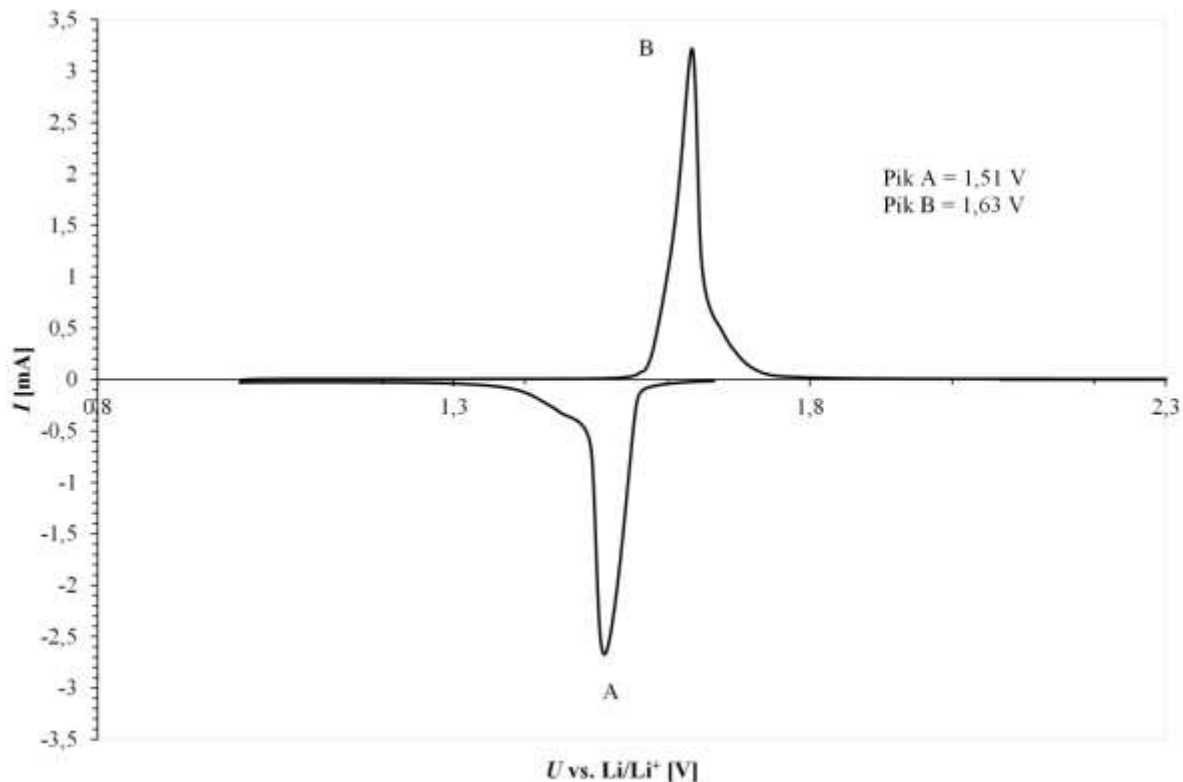


Obr. 64. SEM snímek LTO materiálu, zvětšení 1000 krát.



Obr. 65. Mikrosnímek LTO materiálu, zvětšení 5000 krát.

Charakteristika získaná metodou cyklické voltametrie je zobrazena na Obr. 66 níže. Na obrázku jsou zobrazeny reakční potenciály LTO materiálu vůči kovovým lithium. Jednotlivé píky představují interkalaci lithných iontů do struktury grafitu a vytváření molekuly sloučeniny $\text{Li}_7\text{Ti}_{15}\text{O}_{12}$ viz rovnice 12 výše.

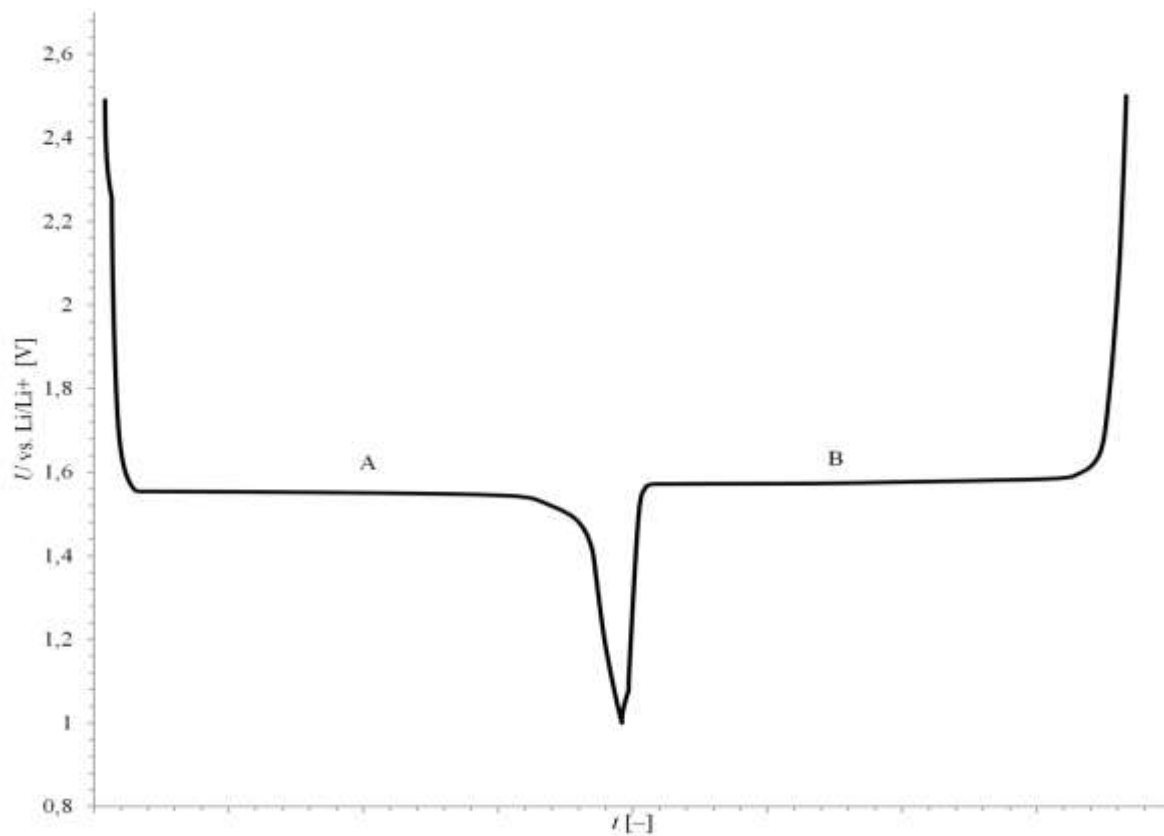


Obr. 66. Ampér-voltová charakteristika LTO materiálu.

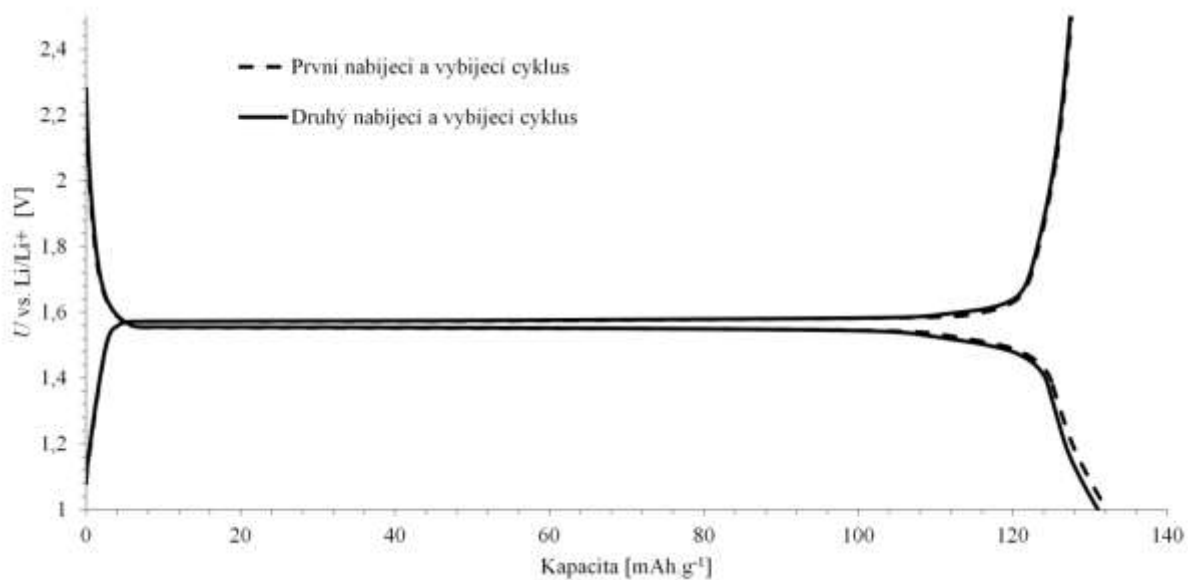
Pík A představuje redukční (nabíjecí) pík oproti tomu pík B představuje oxidační (vybíjecí) pík LTO materiálu viz Obr. 66 a Obr. 67. Z Obr. 67 je patrný pracovní potenciál LTO materiálu, přibližně 1,55 V.

6.4 Výsledky měření LTO materiálu

Charakteristiky udávající vratnou a nevratnou kapacitu LTO materiálu, během cyklování, jsou zobrazeny na Obr. 68, Obr. 69a Obr. 70 níže. Je jasně patrná velmi stabilní vratná kapacita asi 130 mA.h.g^{-1} napříč všemi cykly. LTO materiál se vyznačuje také velmi nízkou nevratnou kapacitou do 5 % (viz Obr. 70), nízké ztráty (nevratná kapacita) v prvních cyklech je dána vysokým pracovním potenciálem a podstatně tenčí SEI vrstvou, která se při tomto potenciálu vytváří.

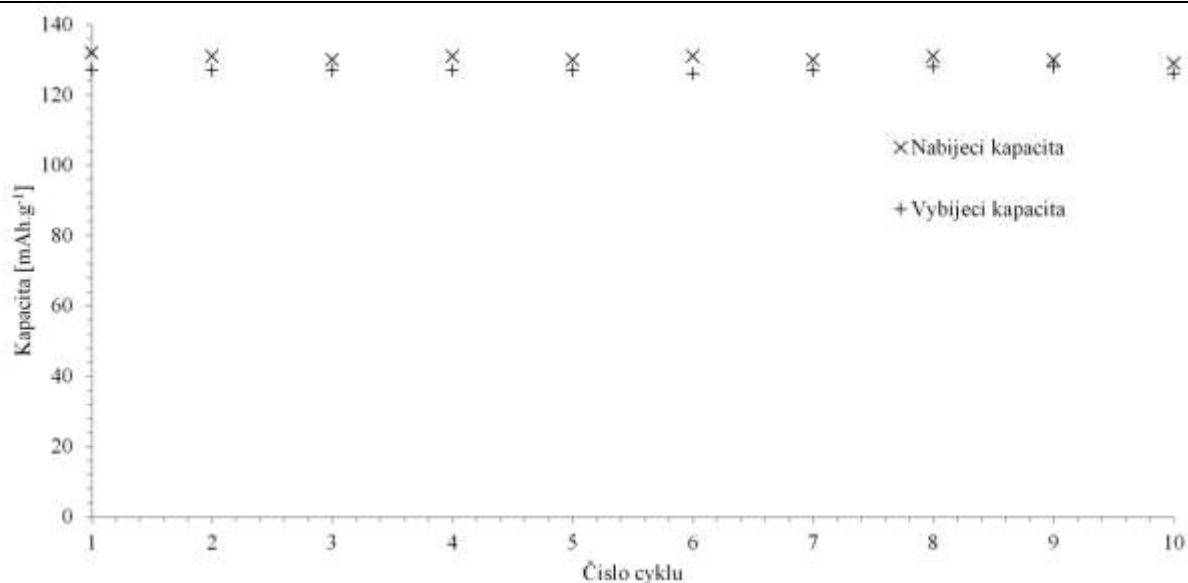


Obr. 67. Samotný cyklus (nabití a vybití) LTO materiálu.

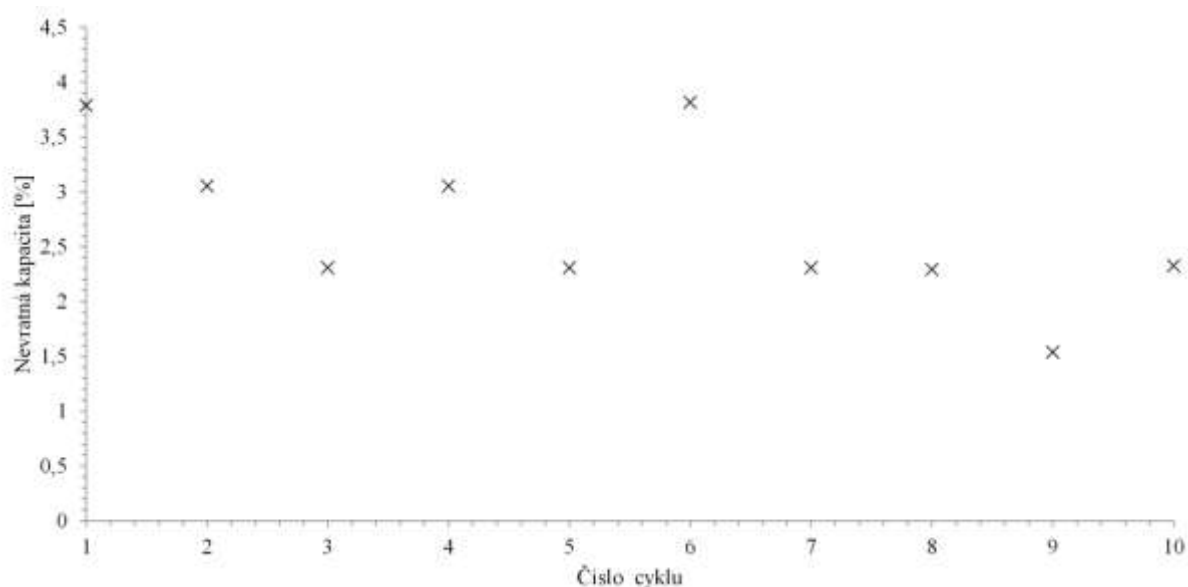


Obr. 68. První dva nabíjecí cykly LTO materiálu.

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory



Obr. 69. Nabíjecí a vybíjecí kapacity LTO materiálu pro deset cyklů.



Obr. 70. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro každý z deseti cyklů LTO materiálu.

LTO materiál byl následně podroben testování proudové zatížitelnosti stejně jako v předcházejícím případě vzore přírodního grafitu CR5995. Výpočet zatěžovacího proudu je totožný s postupem uvedeným výše, stabilní kapacita byla odhadnuta na 130 mA.h.g^{-1} viz Obr. 69. Tato kapacita odpovídá hodnotě 1 C což je tzv. hodinový proud (v hypotetickém případě kdy aktivní elektrodová hmota váží 1 g). Standardně se pro testování využívá pětihodinový proud tedy 0,2 C. V našem případě byl použit vždy pětihodinový proud (0,2) pro nabíjení a rozdílný proud pro vybíjení, viz Tabulka 5 níže.

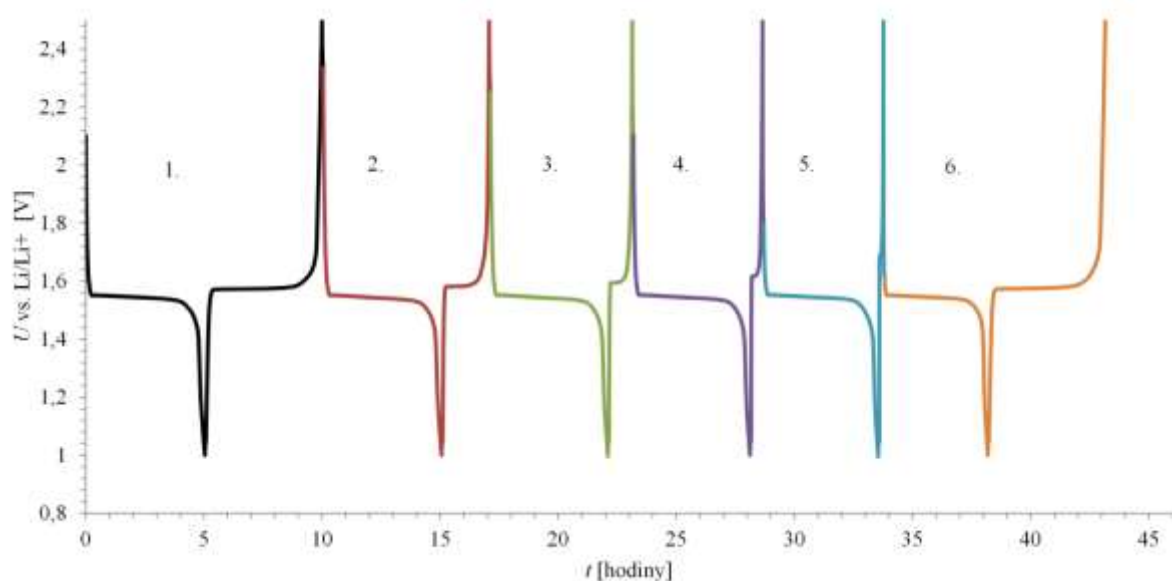
Tabulka 5. Přehled vybíjecích (zatěžovacích) proudů pro LTO materiál.

Číslo cyklu	Nabíjecí proud $I_{nab.} = x \cdot C$	Vybíjecí proud $I_{nab.} = x \cdot C$	Nabíjecí proud* [mA]	Vybíjecí proud* [mA]
1.	0,2	0,2	0,14	0,14
2.	0,2	0,5	0,14	0,36
3.	0,2	1,0	0,14	0,72
4.	0,2	2,0	0,14	1,45
5.	0,2	5,0	0,14	3,64
6.	0,2	0,2	0,14	0,14

Poznámka

* Uvedené nabíjecí a vybíjecí proudy jsou vztaženy na případ kdy hmotnost aktivní elektrodové hmoty $m_{el.} = 5,6$ mg. Většina připravených elektrod disponovala aktivní elektrodovou hmotou v rozmezí 5 mg až 11 mg.

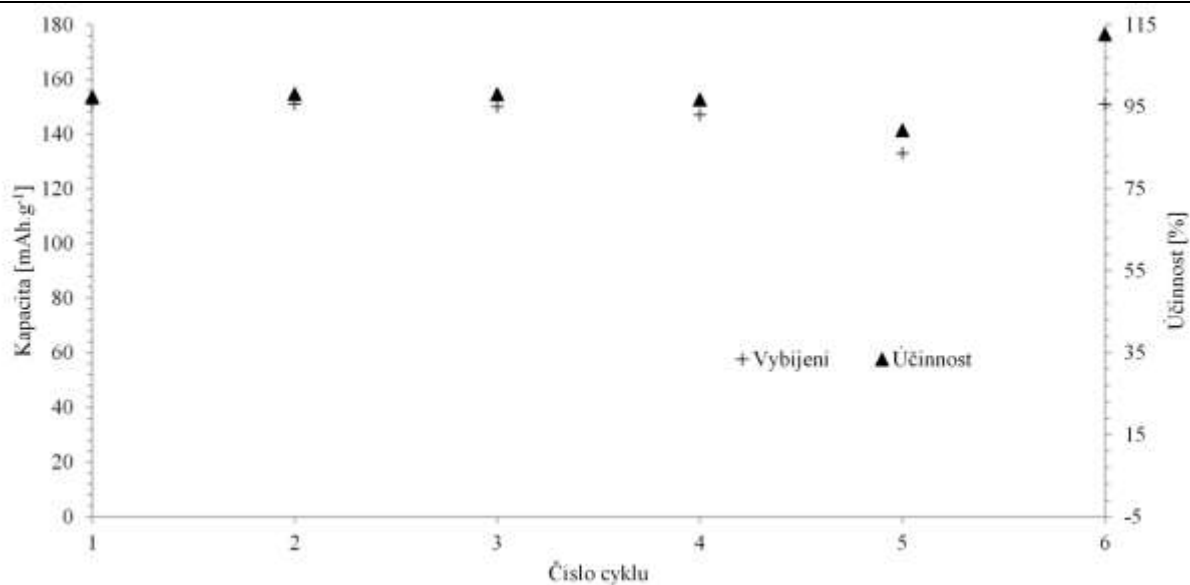
Obr. 71 ukazuje v prvním cyklu typickou nabíjecí-vybíjecí charakteristiku, v průběhu dalších cyklů tato charakteristika ztrácí své vybíjecí plató, v závislosti na rostoucím proudovém odběru. V poslední 6. cyklu je dobře patrná podobnost s 1. cyklem což znamená velmi dobré zachování kapacity a stability i při krátkodobě zvýšeném odběru (zatížení 5C).



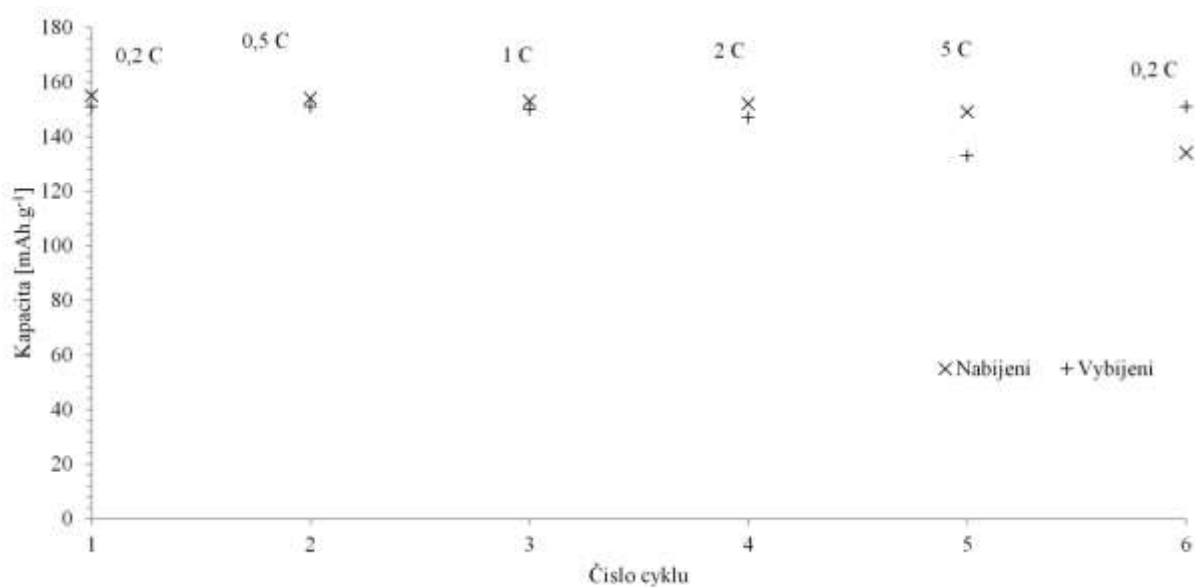
Obr. 71. Průběh jednotlivých cyklů při různých proudových zatíženích viz Tabulka 5.

Obr. 72 zobrazuje vybíjecí kapacitu v jednotlivých cyklech spolu s účinnosti vztaženou k danému cyklu. Z Obr. 73 Obr. 74 je patrný vývoj nevratné kapacity v průběhu cyklů, v porovnání s přírodním grafitem jsou hodnoty nevratné kapacity nižší například při zatížení 5C disponuje přírodní grafit nevratnou kapacitou kolem 17 % oproti tomu LTO materiál má za stejných podmínek nevratnou kapacitu přibližně 10 %. Lze na základě uvedených údajů potvrdit stabilitu a malou nevratnou kapacitu LTO materiálu i při vyšších proudových zatíženích.

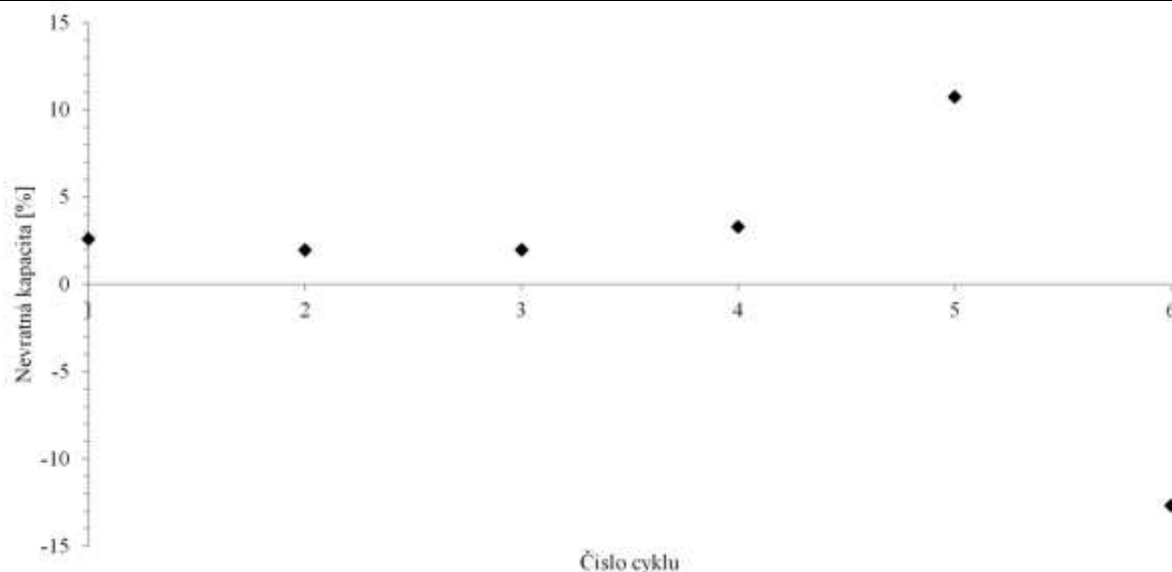
Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory



Obr. 72. Porovnání vybíjecích kapacit LTO materiálu pro různé stupně zatížení.



Obr. 73. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech LTO materiálu.

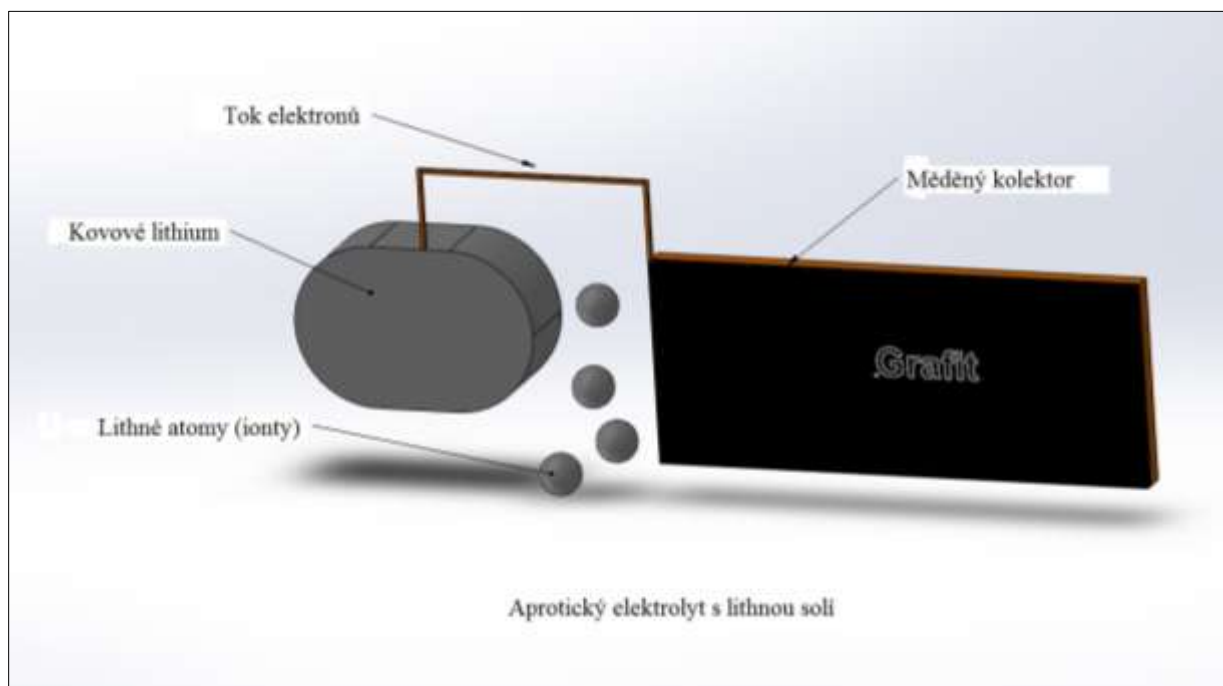


Obr. 74. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro LTO materiál při testech proudové zatížitelnosti.

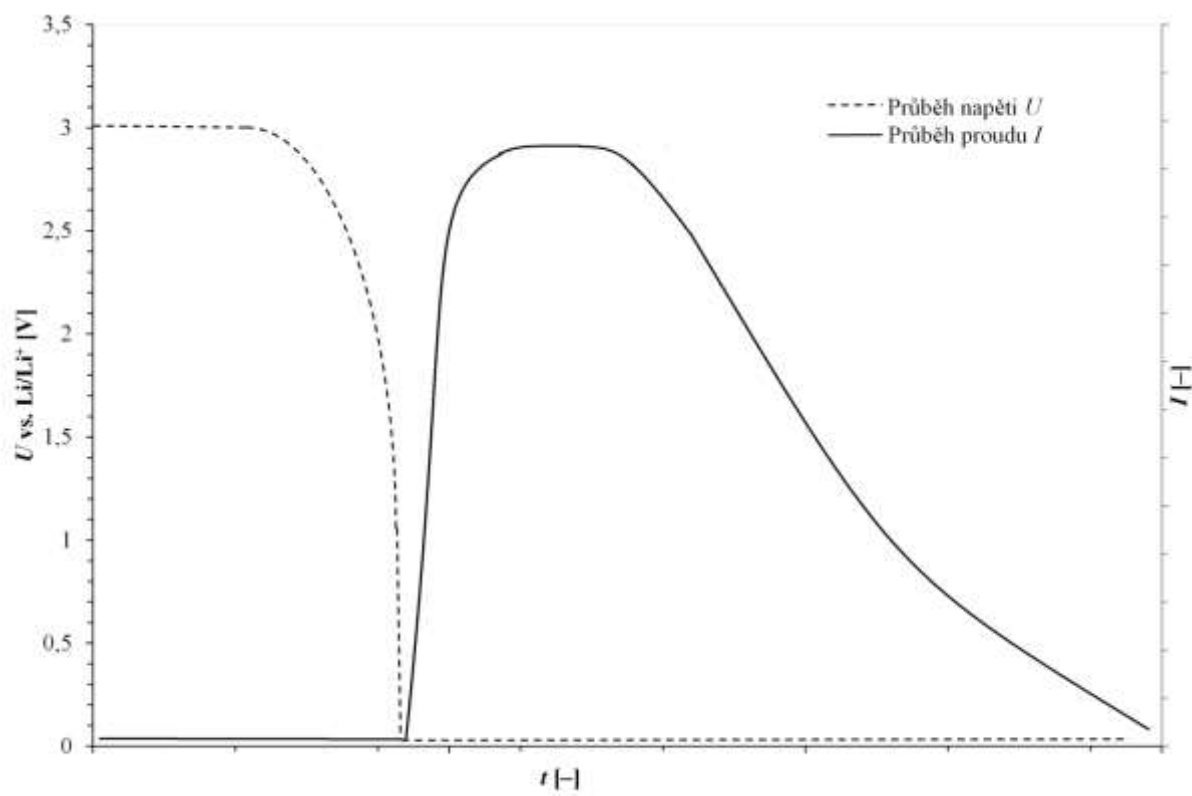
7. Úprava materiálu – princip lithiace

Byly provedeny pokusy s přírodním grafitem CR5995 a LTO materiál za účelem zvýšení vratné kapacity a zlepšení výkonnostních charakteristik. Tato metoda nazývaná lithiace je založena na dopování záporných elektrodových materiálů ještě předtím nežli jsou nanášeny na kolektor a sestaveny v článku. Tyto upravené materiály tedy v sobě již před prvním cyklem mají zabudovány lithné atomy, které mohou sloužit především na pokrytí nevratných kapacitních ztrát při prvních nabíjecích-vybíjecích cyklech. Takto upravené materiály mohou pomoci zvýšit kapacitu lithium-iontového článku o 18 % až 45 %. Na Obr. 75 je zobrazen lithiační systém skládající se z kovového lithia, lithiovaného materiálu např. grafit, tento materiál je nanášen na měděném kolektoru. Celý systém je ponořen do (koncentrace 1 mol.l^{-1}) roztoku aprotického elektrolytu s lithnou solí, například chloristan lithný – LiClO_4 . Po ustálení potenciálu (napětí naprázdno) což je pro přírodní grafit přibližně 3 V a pro LTO materiál přibližně 2,5 V je kovové lithium spojeno s kovovým vodičem, tento vodič představuje vnější obvod. Dochází k vyrovnání potenciálu přes vnější obvod, kterým tečou elektrony, tyto elektrony vznikly oxidací záporného kovového lithia, jehož ionty jsou elektrolytem transportovány do lithiovaného materiálu. Tento proces je řízen vlastní změnou potenciálu článku což zpětně upravuje velikost protékajícího proudu. Doba po kterou tento proces probíhá byla experimentálně stanovena na přibližně 15 hodin, vzhledem k nejlepším výsledkům. Průběh napětí a proudu po připojení vnějšího kovového vodiče je zachycen na Obr. 76 níže.

Takto lithiovaná elektrodová hmota byla následně odstraněna z kolektoru a použita jako aktivní elektrodová hmota s přísadkou aditiv, totožně s postupem uvedeným v části práce popisující výrobu vzorků elektrodových materiálů. Tyto elektrody byly následně vyšetřovány prostřednictvím stejných potenciodynamických metod použitých při předešlých měřeních.



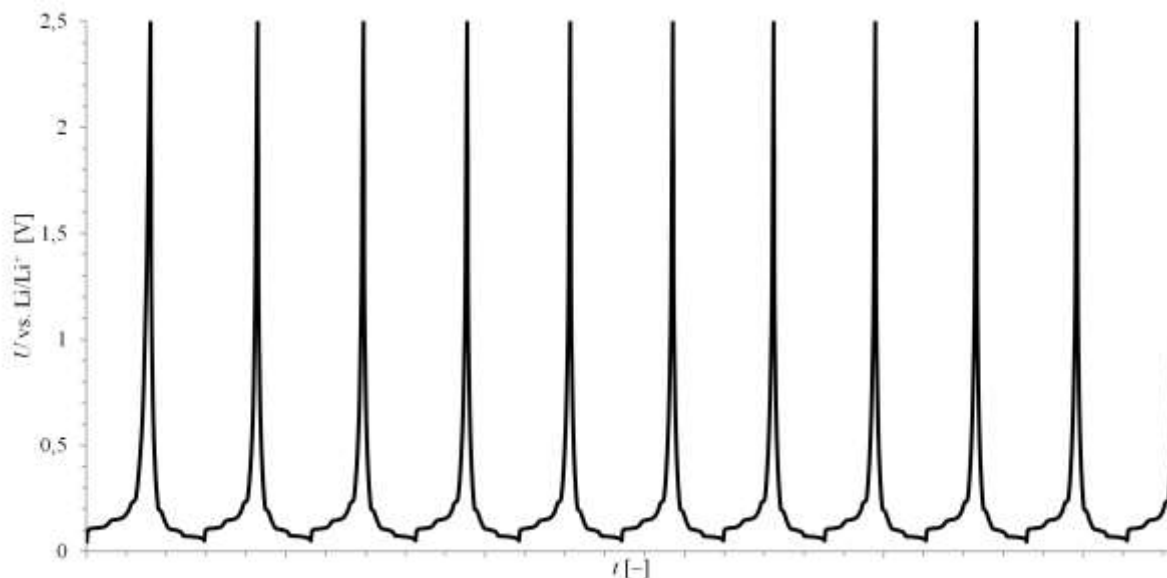
Obr. 75. Schématické znázornění lithiačního systému.



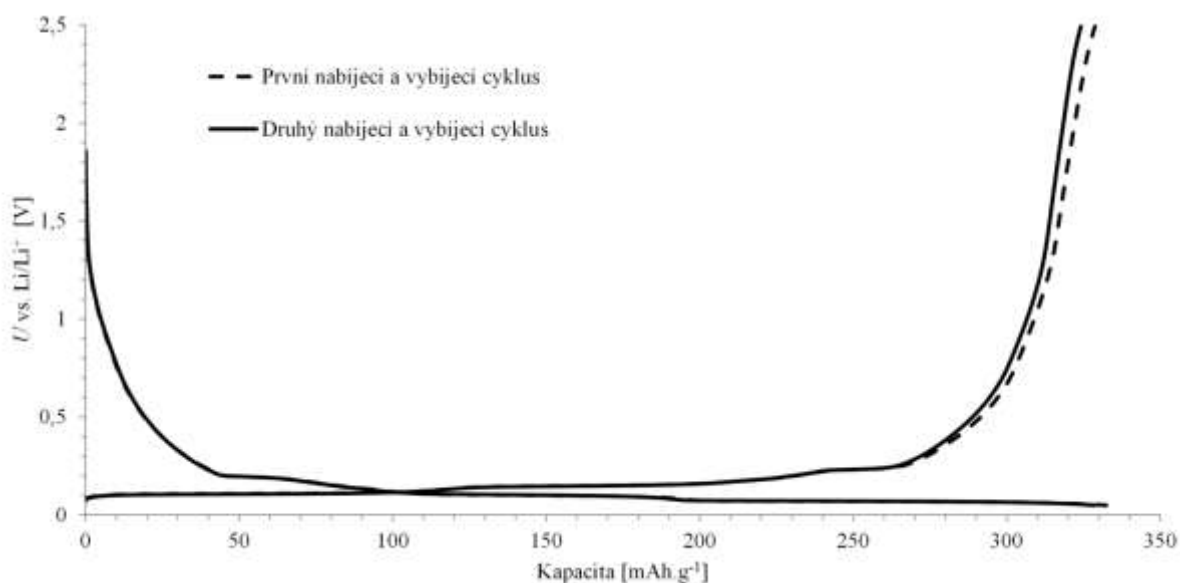
Obr. 76. Průběh napětí a proudu při procesu lithiace.

7.1 Lithiace přírodního grafitu CR5995

Vzorek přírodního grafitu s označením CR5995 byl vybrán pro lithiační pokusy na základě výsledků prezentovaných výše. Výsledky měření vratné a nevratné kapacity během cyklování ukazují Obr. 77, Obr. 78, Obr. 79 a Obr. 80.



Obr. 77. Průběh napětí na čase lithiovaného přírodního grafitu CR5995.

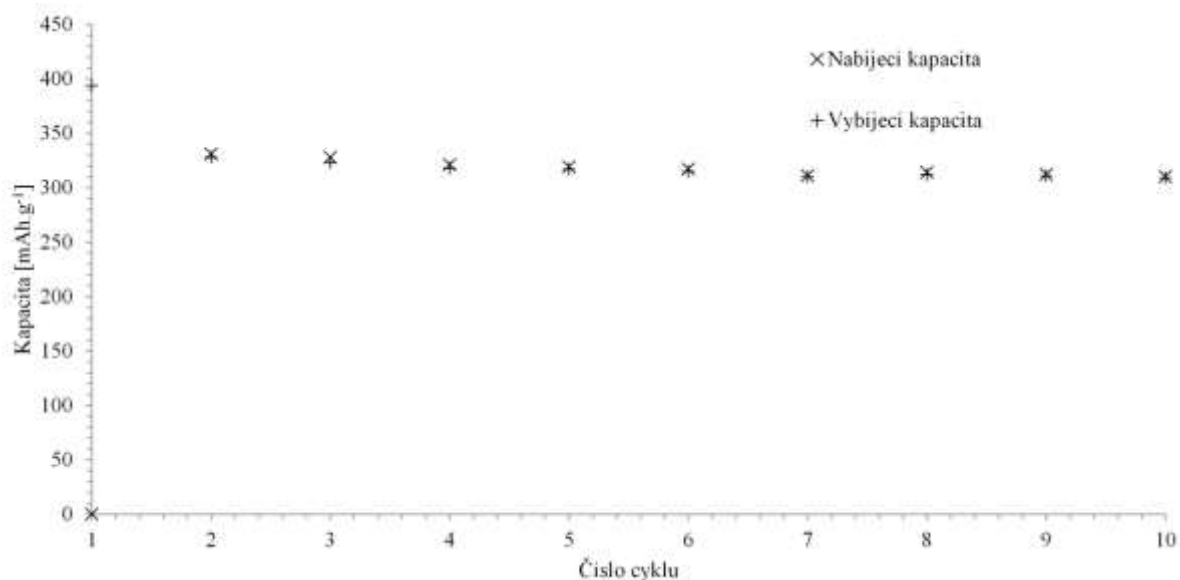


Obr. 78. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku lithiovaného přírodního grafitu.

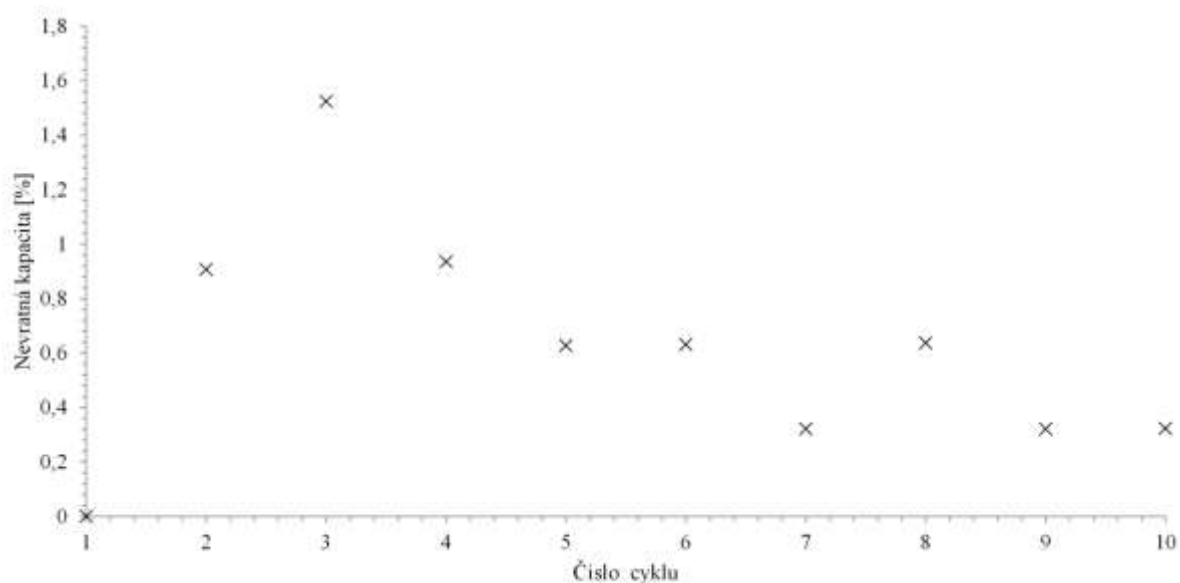
Z Obr. 77 je vidět první že k nabití v prvním cyklu nedošlo, jelikož lithiovaný grafit po nanesení na kolektor dosáhl napětí menší než 50 mV proti kovovému lithiu. Naproti tomu byl lithiovaný grafit vybit s kapacitou přibližně 394 mA.h.g^{-1} . Tato kapacita převyšující teoretickou kapacitu grafitu je pravděpodobně způsobena částicemi kovového lithia které v grafitu vznikly při lithiaci. Obr. 78 výše zobrazuje první dva kompletní nabíjecí cykly, jak je patrné tyto cykly disponují podobnými hodnotami s velmi nízkou nevratnou kapacitou (jak je

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

zobrazeno na Obr. 80). V případě lithiovaného přírodního grafitu nevratná kapacita poklesla spolu se současným zvýšením vratné kapacity jak ukazuje Obr. 79 níže, např. v 10. cyklu dosáhla vratní kapacity 309 mA.h.g^{-1} . Neupravený přírodní grafit CR5995 dosáhl vratné kapacity 233 mA.h.g^{-1} v 10. cyklu viz Obr. 59 výše.



Obr. 79. Vývoj nabíjecích a vybíjecích kapacit napříč cykly.



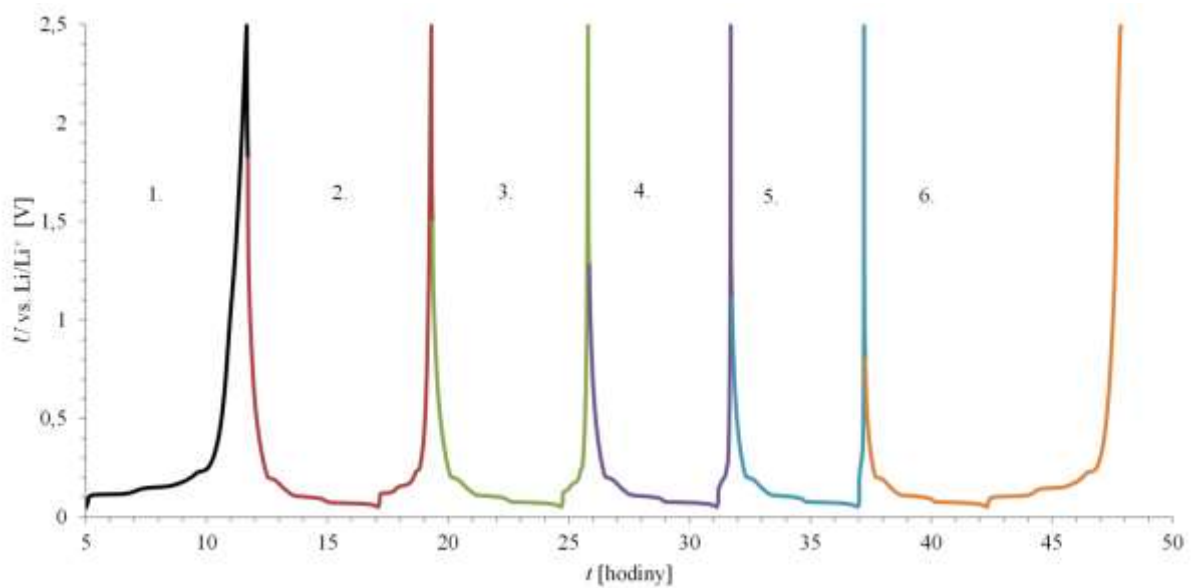
Obr. 80. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro každý z deseti cyklů lithiovaného přírodního grafitu.

Následně byl vzorek lithiovaného přírodního grafitu CR5995 testován technikou proudové zatížitelnosti (RC). Poměr nabíjecích a vybíjecích proudů zůstal totožný, jako v předchozích případech viz Tabulka 6. Získané charakteristiky jsou zobrazeny na Obr. 81, Obr. 82, Obr. 83 a Obr. 84 níže. Při porovnání dosažených kapacit spolu s účinností pro jednotlivá proudová zatížení (Obr. 82, Obr. 83) s neupraveným grafitem, je patrné zlepšení.

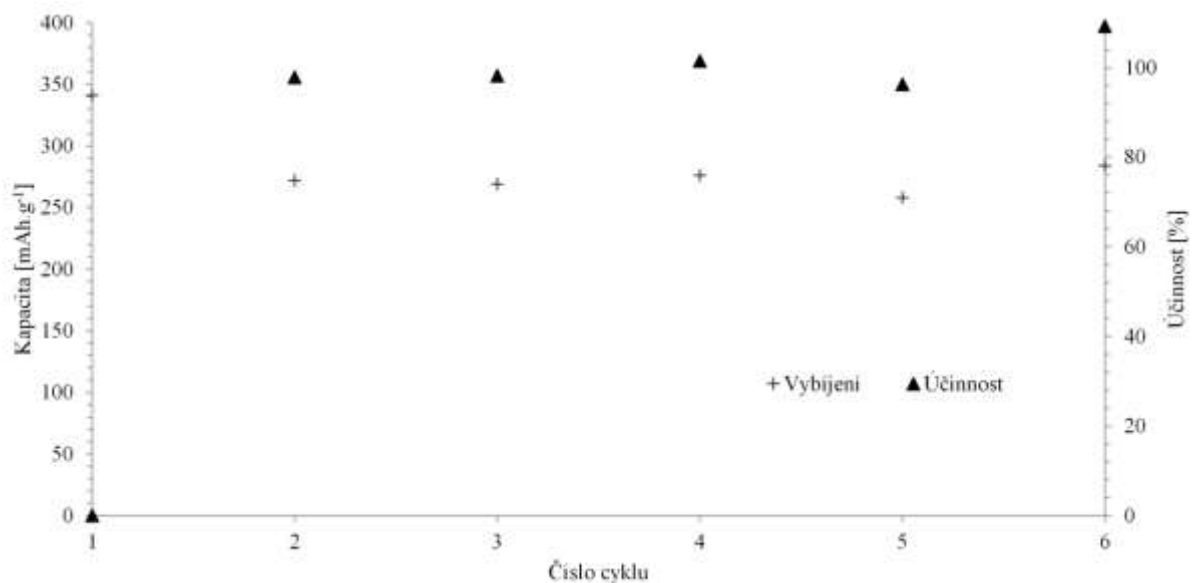
Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

Tabulka 6. Přehled vybíjecích (zatěžovacích) proudů pro lithiovaný přírodní grafit.

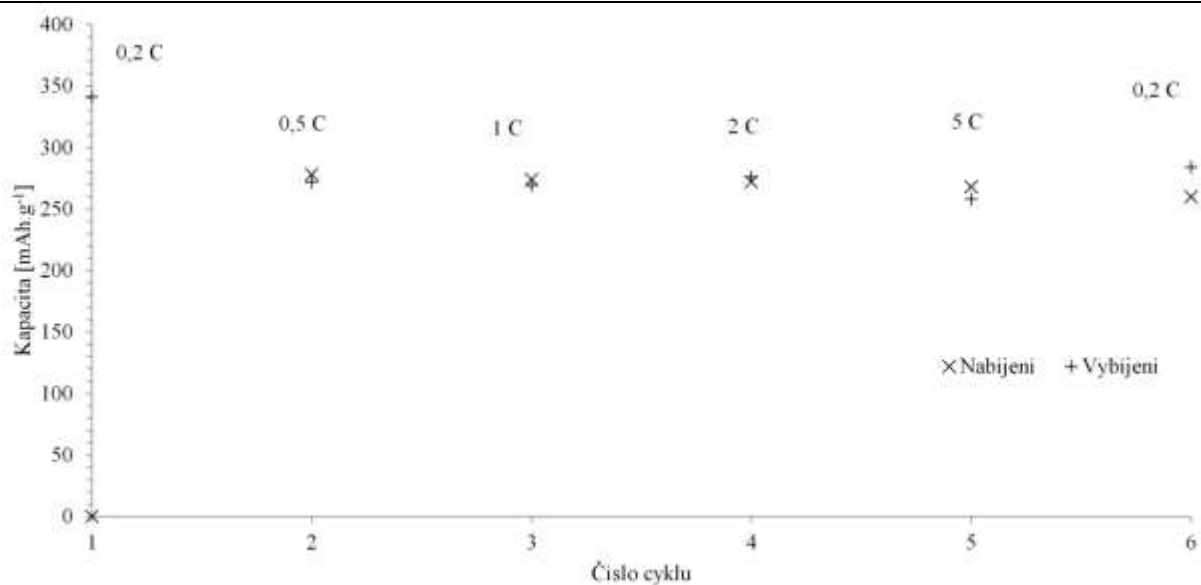
Číslo cyklu	Nabíjecí proud $I_{nab.} = x \cdot C$	Vybíjecí proud $I_{nab.} = x \cdot C$
1.	0,2	0,2
2.	0,2	0,5
3.	0,2	1,0
4.	0,2	2,0
5.	0,2	5,0
6.	0,2	0,2



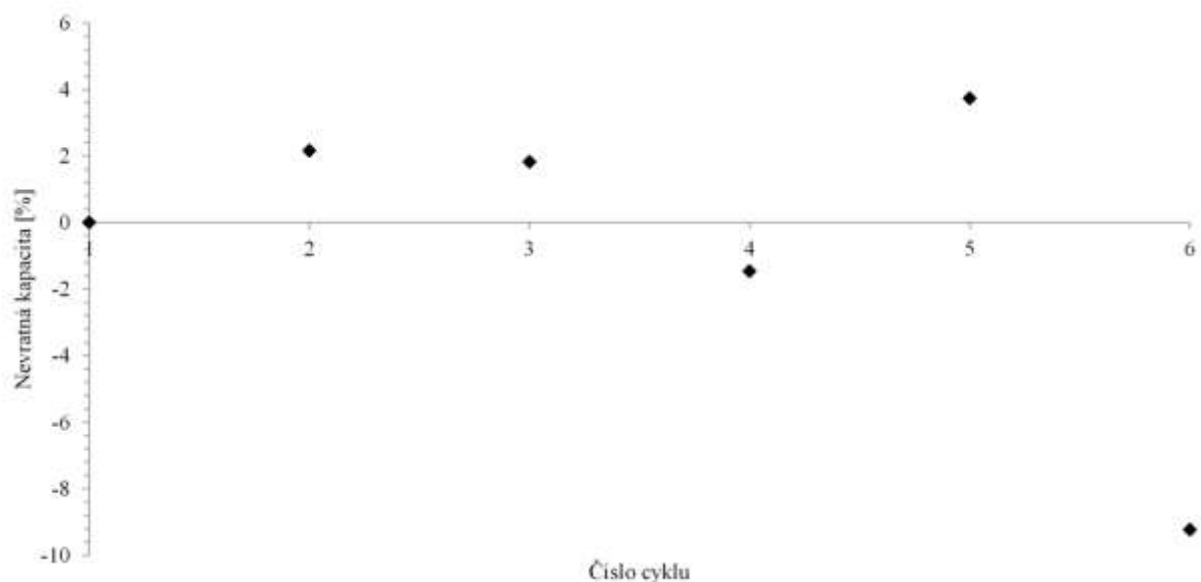
Obr. 81. Průběh napětí na poločlátku pro různá proudová zatížení.



Obr. 82. Srovnání vybíjecí kapacity a účinnosti elektrodové hmoty pro různé stupně zatížení.



Obr. 83. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech.



Obr. 84. Nevratná kapacita v jednotlivých zatěžovacích cyklech.

V případě zatížení 5C dosáhnul lithiovaný grafit vratné kapacity 258 mA.h.g⁻¹ a účinnosti vdaném cyklu 96 %, neupravený grafit disponoval při daném zatížení vratnou kapacitou 149 mA.h.g⁻¹ spolu s účinností 83 %. Na Obr. 84 je zahrnut vývoj nevratné kapacity během jednotlivých zatěžovacích cyklů, záporné hodnoty znamenají vyšší vybíjecí kapacitu nežli nabíjecí pro daný cyklus. Při rychlém vybíjení dochází ke vzniku oblastí v elektrodové hmotě, které jsou v důsledku rychlé objemové změny izolovány a následně v nich uvíznou lithné ionty. Tyto oblasti jsou při následném pomaleji vybíjeném cyklu schopny tento náboj vrátit zpět za vzniku záporné nevratné kapacity.

7.2 Vyhodnocení lithiace přírodního grafitu

Numerické porovnání výsledků galvanostatického cyklování pro lithiovaný a neupravený přírodní grafit CR5995 poskytuje Tabulka 7 níže.

Tabulka 7. Výsledky galvanostatického cyklování přírodního grafitu.

Číslo cyklu	Neupravený grafit		Lithiovaný grafit	
	Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]
1.	219	71,1	394	0,0*
2.	228	93,4	328	99,1
3.	232	96,3	323	98,5
4.	233	97,1	318	99,1
5.	236	97,9	317	99,4
6.	235	98,3	315	99,4
7.	235	98,7	310	99,7
8.	232	98,7	312	99,4
9.	235	99,2	311	99,7
10.	233	99,1	309	99,7

Porovnání výsledků proudového zatěžování, metoda RC, pro lithiovaný a neupravený přírodní grafit CR5995 je uvedeno v Tabulka 8.

Tabulka 8. Výsledky proudového zatěžování přírodního grafitu.

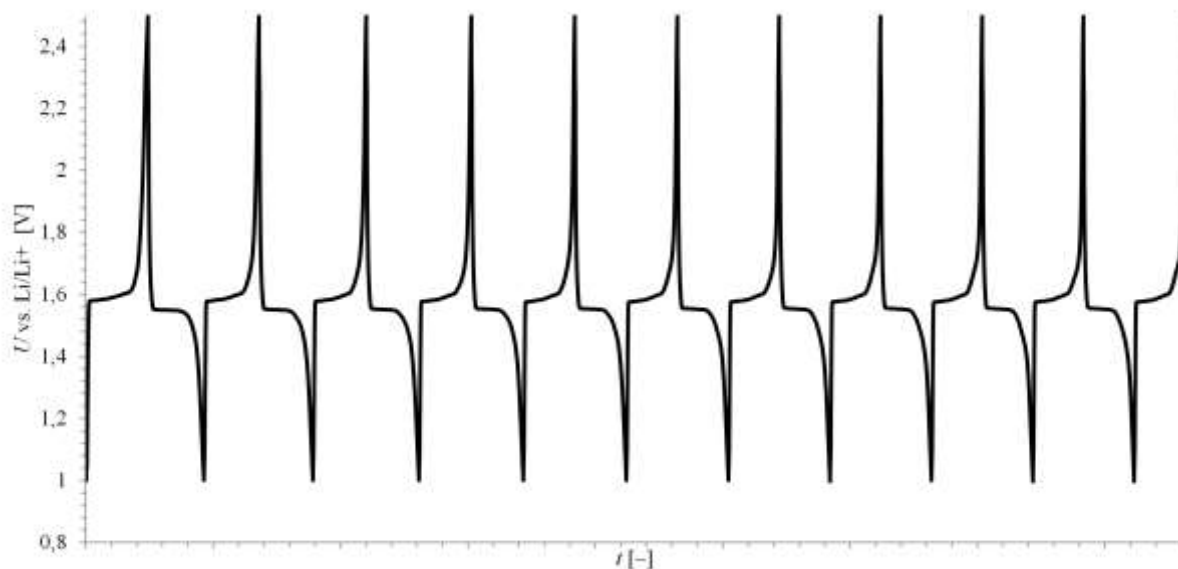
Číslo cyklu	Poměr vybíjecího proudu $x \cdot C$ [-]	Neupravený grafit		Lithiovaný grafit	
		Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]
1.	0,2	218	98,2	341	0,0*
2.	0,5	196	93,8	272	97,8
3.	1	179	95,2	269	98,2
4.	2	175	94,1	276	101,5
5.	5	149	83,7	258	96,3
6.	0,2	203	102,5	284	109,2

Výsledky shrnuté v Tabulka 7 a Tabulka 8 ukazují na výrazné zlepšení ve všech směrech při použití lithiovaného grafitu jako aktivní elektrodové hmoty. Nevratná kapacita (ztráty) v důsledku formování SEI vrstvy u grafitových materiálů byly plně eliminovány, jelikož elektrodová hmota po nanesení byla plně nabita, tudíž první cyklus lze označit jako polo-cykly zahrnující pouze vybití hmoty (v tabulkách označeno symbolem *). Procesem lithiace došlo k zlepšení vratné kapacity o přibližně 35 % při zachování vysoké účinnosti viz Tabulka 7. U proudového zatížení lithiovaná hmota vykazuje také viditelné zlepšení kapacity spolu s účinností a to v průměru o 52 % viz Tabulka 8. Uvedené výsledky byly publikovány

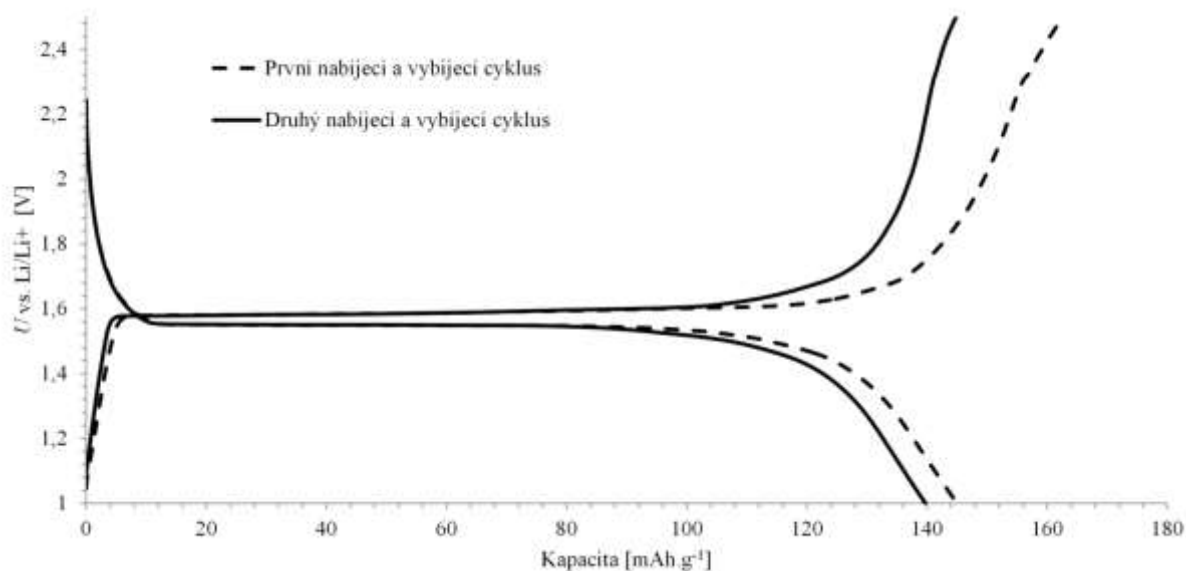
v impaktovaném *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2015, **51**, 3, 196-201, [58].

7.3 Lithiace LTO materiálu

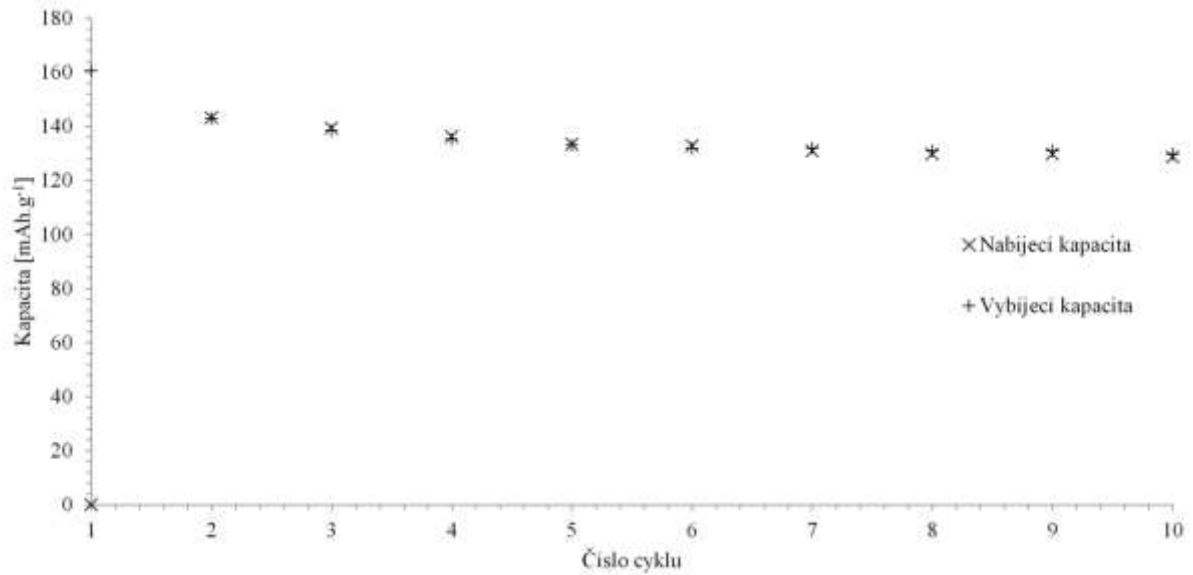
LTO materiál byl podroben stejnému procesu lithiace jako přírodní grafit v předcházejícím případě. LTO materiál byl lithiován a zpracováván identickým postupem, tak jak je uvedeno výše. Výsledky galvanostatického cyklování jsou zobrazeny na Obr. 85 níže.



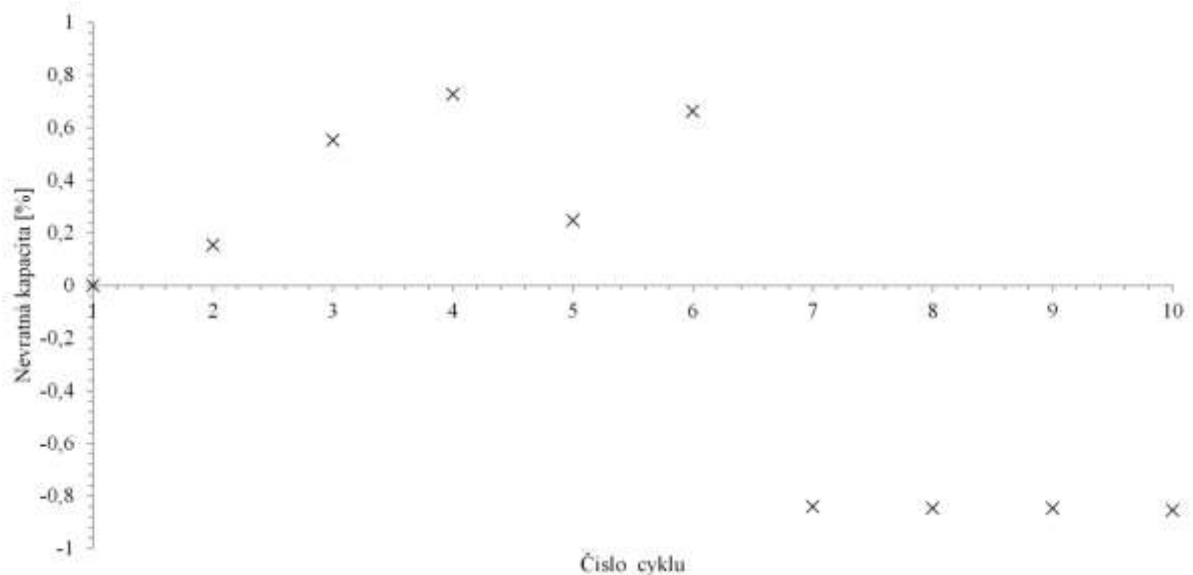
Obr. 85. Průběh napětí na čase u lithiovaného LTO materiálu.



Obr. 86. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly lithiovaného LTO materiálu.



Obr. 87. Vývoj nabíjecích a vybíjecích kapacit během prvních deseti cyklů.

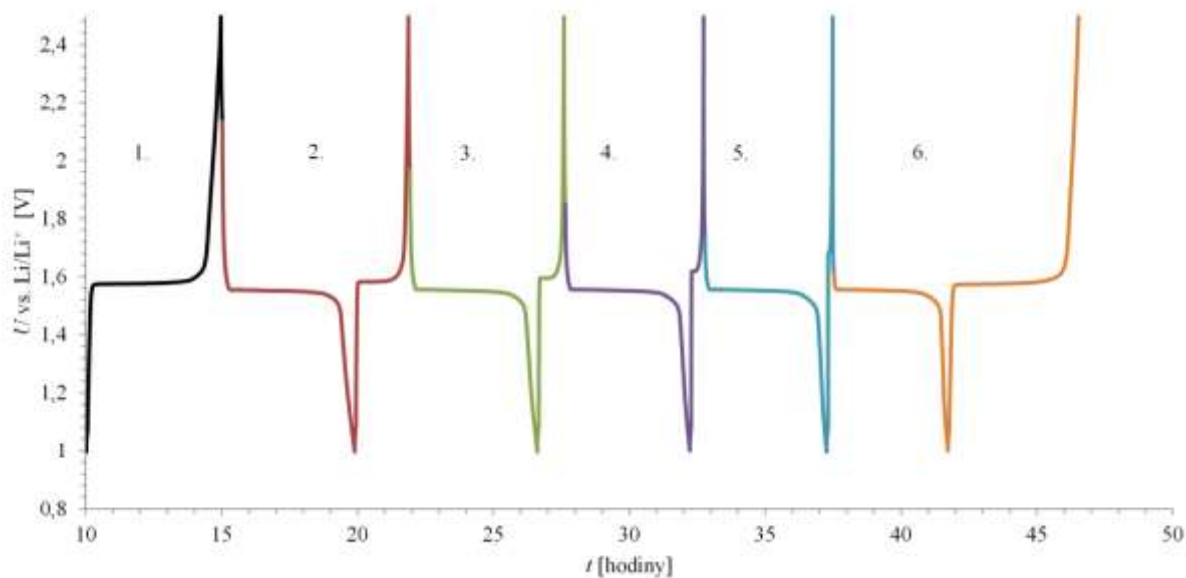


Obr. 88. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro každý z deseti cyklů lithiovaného LTO materiálu.

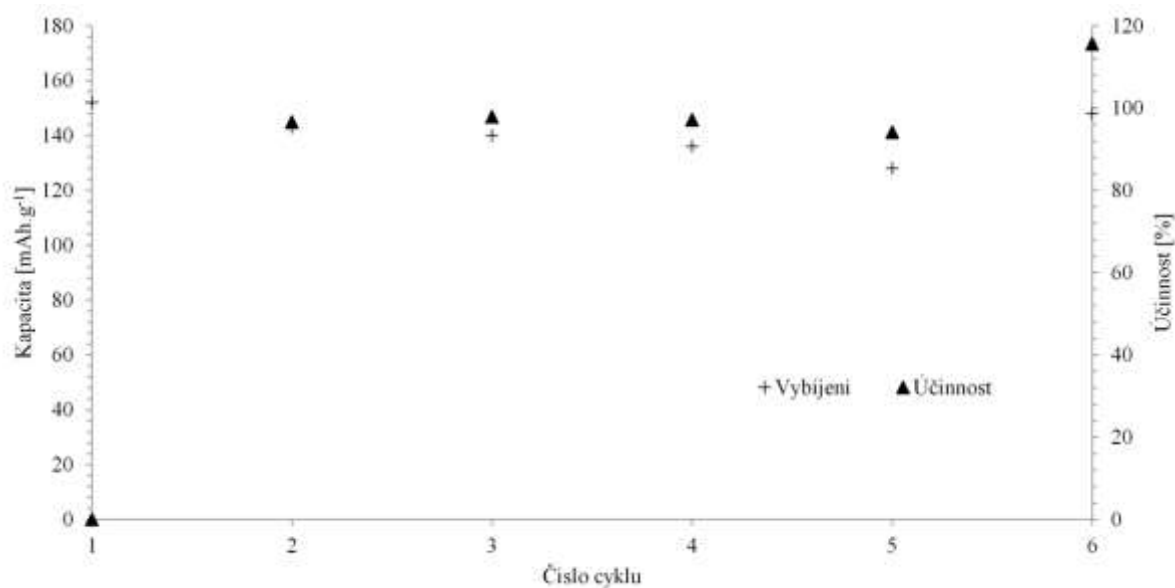
Na Obr. 86 a Obr. 87 jsou zachyceny kapacitní charakteristiky lithiovaného materiálu, stejně jako v případě lithiovaného přírodního grafitu můžeme pozorovat nulovou nevratnou kapacitu v prvním cyklu spolu s velmi nízkou nevratnou kapacitou během dalších cyklů pod 1%. Obr. 88 zobrazuje nevratnou kapacitu během cyklování, opět můžeme pozorovat fenomén záporné nevratné kapacity v 7. až 10. cyklu kdy vybíjecí kapacita byla v tomto případě nepatrně vyšší nežli nabíjecí.

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

LTO materiál byl následně taktéž testován technikou proudové zatížitelnosti (RC). Poměr nabíjecích a vybíjecích proudů zůstal totožný, jako v předchozích případech viz Tabulka 6. Charakteristiky průběhu potenciálu jsou zobrazeny na Obr. 89 níže. Porovnání dosažených kapacit spolu s účinností je prezentováno na Obr. 90, Obr. 91 a Obr. 92.

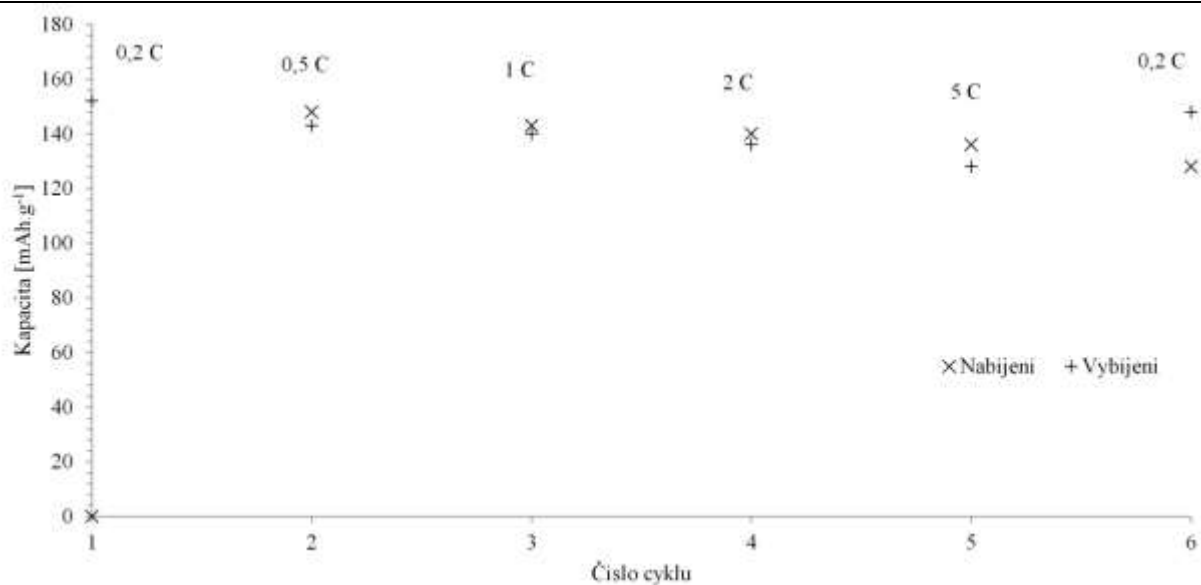


Obr. 89. Průběh napětí při proudovém zatěžování metodou RC.

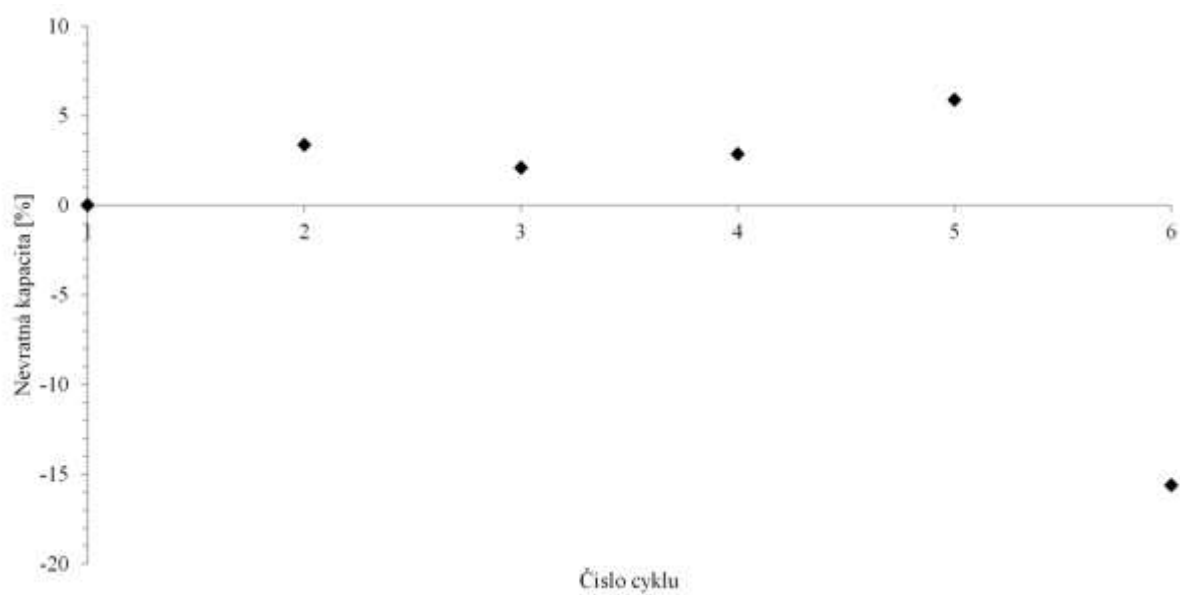


Obr. 90. Porovnání vybíjecí kapacity a účinnosti LTO hmoty.

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory



Obr. 91. Srovnání nabíjecích a vybíjecích kapacit v jednotlivých cyklech.



Obr. 92. Vývoj nevratné kapacity v jednotlivých zatěžovacích cyklech LTO materiálu.

7.4 Vyhodnocení lithiace LTO materiálu

Srovnání dosažených výsledků galvanostatického cyklování pro lithiovaný a neupravený LTO materiál poskytuje Tabulka 9 níže.

Tabulka 9. Výsledky galvanostatického cyklování.

Číslo cyklu	Neupravený LTO materiál		Lithiovaný LTO materiál	
	Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]
1.	127	96,2	160	0,0*
2.	127	96,9	143	99,8
3.	127	97,7	138	99,4
4.	127	96,9	135	99,3
5.	127	97,7	133	99,8
6.	126	96,2	132	99,3
7.	127	97,7	132	100,8
8.	128	97,7	130	100,8
9.	128	98,5	130	100,8
10.	126	97,7	129	100,9

Následné srovnání výsledků proudového zatěžování, technikou RC, pro lithiovaný a neupravený LTO materiál je uvedeno v Tabulka 10.

Tabulka 10. Výsledky proudového zatěžování LTO materiálu.

Číslo cyklu	Poměr vybíjecího proudu $x \cdot C$ [-]	Neupravený LTO materiál		Lithiovaný LTO materiál	
		Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Vybíjecí kapacita [mA.h.g ⁻¹]	Účinnost [%]
1.	0,2	151	97,4	152	0,0*
2.	0,5	151	98,1	143	96,6
3.	1	150	98,0	140	97,9
4.	2	147	96,7	136	97,1
5.	5	133	89,3	128	94,1
6.	0,2	151	112,7	148	115,6

Porovnání výsledků prezentovaných v Tabulka 9 ukazuje zvýšení kapacity přibližně o 7 %. Zajímavý je nárůst účinnosti představující pokles nevrátne kapacity, tento nárůst může být způsoben lithiací zvodivujících přísad (C65) které vykazují krystalickou strukturu grafitu ve velmi malém rozmezí (mikro regiony). Tyto regiony se mohou vlivem lithiace aktivovat a kapacitně přispívat v rámci celkové kapacity a účinnosti elektrodové hmoty.

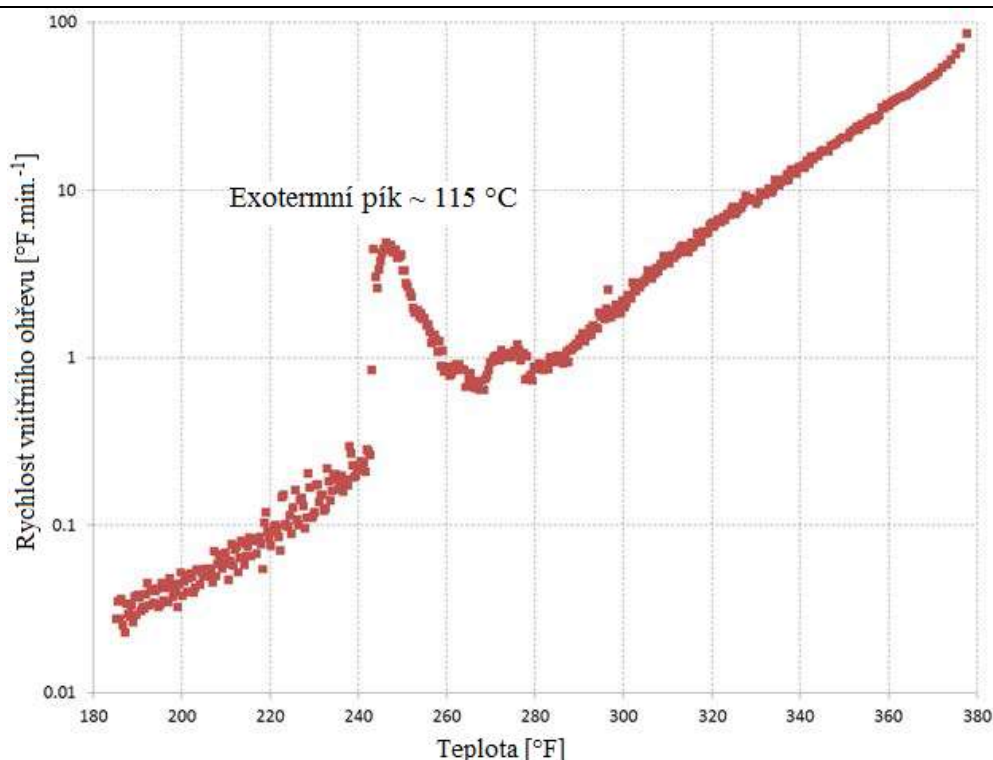
Lithiovaný LTO materiál vykazuje vzhledem k neupravenému LTO materiálu snížení kapacity a účinnosti téměř ve všech zatěžovacích cyklech viz Tabulka 10. Pravděpodobně došlo vlivem lithiace k porušení mřížky LTO materiálu která následně nebyla schopna reagovat na rychlou delithiaci materiálu. Stejně jako v případě přírodního grafitu, také LTO

materiál po nanesení byla plně nabit, tudíž první cyklus lze označit jako polo-cyklus zahrnující pouze vybití hmoty (v tabulkách označeno symbolem *).

8. Bezpečnost lithium-iontových akumulátorů

Lithium-iontové akumulátory jsou díky svým výhodným charakteristickým vlastnostem, především výhodným poměrem uložené energie na jednotku hmotnosti akumulátoru spolu s relativní nezávadností vůči životnímu prostředí, využívány nejen v aplikaci přenosných elektronických zařízení, pro které byly primárně vyvíjeny, ale i v dalších aplikacích. současné době se tento typ aprotických akumulátorů využívá ve vysoko-výkonových aplikacích, od trakčního pohonu elektrovozidel, především elektromobilů po velké modulární energetické zásobníky tzv. ESS (Energy Storage System). Tyto elektrické zásobníky budou připojeny k elektrické přenosové soustavě tzv. chytré sítě a mohou představovat uložení v rozmezí kWh až MWh elektrické energie.

V souvislosti s využitím lithium-iontových akumulátorů ve vysoko-výkonových aplikacích, dostává se do popředí otázka požární bezpečnosti. Reálná modelová situace selhání lithium-iontového akumulátoru tvořeného systémem jednotlivých lithium-iontových článků řazených v sério-paralelní kombinaci, začíná selháním individuálního článku a následným tepelným únikem vedoucím k řetězovému selhání dalších článků v akumulátoru. K tomuto selhání může dojít z několika možných příčin jako například vystavení akumulátoru zvýšené vnější teplotě, přebíjení, externímu zkratu obvodu napájeného akumulátorem, internímu zkratu v rámci celého akumulátoru nebo jednotlivých článků; to může být způsobeno např. výrobním defektem nebo mechanickým poškozením tělesa akumulátoru. Mezi komponenty s nejmenší tepelnou odolností a náchylné k destrukci nebo vzplanutí patří aprotický elektrolyt a separátor nutné pro činnost článku. Tyto komponenty mohou být samy o sobě hořlavé.



Obr. 93. Vývin energie generované uvnitř lithium-iontového akumulátoru v závislosti na teplotě okolí. [59]

Na Obr. 93 výše je zobrazen kalorimetrický test lithium-iontového akumulátoru při adiabatickém ději.

Plyny uvolňující se z akumulátoru mohou být toxické, hořlavé a velmi horké což může způsobit následné sekundární poškození materiálů, které s nimi přijdou do styku.

Tabulka 11 ukazuje kvantitativní a kvalitativní zastoupení plynů vznikajících vlivem tepla ve standardním lithium-iontovém akumulátoru kde záporná elektroda je tvořena grafitem, kladná elektroda kobaltitanem lithným (LiCoO_2). Elektrolyt je tvořen směsí rozpouštědel EC a DMC spolu s lithnou solí – uhličitanem lithným (Li_2CO_3). Níže uvedené výsledky byly získány při pokusu v inertní atmosféře argonu (Ar), kde nedocházelo k hoření vzniklých plynů (v zanedbatelné míře docházelo k vzplanutí uvolněných plynů způsobených uvolněným kyslíkem z kladné elektrody). Vzniklé plyny byly analyzovány pomocí hmotnostního plynového chromatografu s hmotnostním spektrálním analyzátozem.

Tabulka 11. Plyny uvolněné z lithium-iontového akumulátoru při tepelné stimulaci.[52]

Název plynu	50% nabití akumulátoru	100% nabití akumulátoru
	Zastoupení [%]	Zastoupení [%]
Oxid uhličitý	32,3	30,0
Oxid uhelnatý	3,61	22,9
Vodík	31,0	27,7
Metan	5,78	6,39
Ethen	5,57	2,19
Ethan	2,75	1,16
Propylen	8,16	4,52

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

Propen	0,68	0,26
Isobutan	0,41	0,20
n-Butan	0,67	0,56
Buten	2,55	1,58
Isopentan	0,45	0,07
n-Pentan	1,94	0,73
Hexan	4,94	2,32
Benzen	0,14	0,11
Toluen	0,061	0,018
Ethylbenzen	0,009	0,002

Všechny vzniklé plyny uvedené v Tabulka 11 s výjimkou oxidu uhličitého (CO₂) jsou hořlavé. Jak je množství uvolněných plynů závisí na stupni nabití/vybití akumulátoru. Přičemž závislost mezi stavem nabití/vybití akumulátoru a množstvím produkovaných plynů není lineární. Při 100% nabití akumulátoru vzniká více než dvojnásobné množství plynů oproti 50% nabití.

Samotné lithium reaguje s kyslíkem, dusíkem a vzdušnou vlhkostí ze vzniku oxidu lithného (Li₂O) viz rovnice (15), peroxidu lithného (Li₂O₂) viz rovnice (16), nitridu lithného (Li₃N) rovnice (17) a hydroxidu lithného (LiOH) rovnice (18). Tyto pevné sloučeniny nepředstavují samy o sobě takové nebezpečí jako výše zmíněné plyny. Lithium může reagovat i s oxidem uhličitým, který proto nelze použít k hašení lithia.



8.1 Bezpečnost záporných elektrodových hmot

V rámci výzkumu bezpečnosti lithium-iontových akumulátorů, byla realizována měření zabývající se teplotním namáháním elektrodových hmot metodou termické analýzy. Tato měření byla realizována ve spolupráci s Technickým ústavem požární ochrany Ministerstva vnitra (TUPO), sídlícím v Praze. Termická analýza je soubor experimentálních metod studujících fyzikálně-chemické vlastnosti látek a jejich změny v závislosti na teplotě. V našem případě bylo použito zařízení STA i1500 které využívá techniku STA (Simultaneous Thermal Analysis). Tato metoda spočívá ve využití dvou metod TGA (Termogravimetrie) a DSC (Diferenční kompenzační kalorimetrie).

8.1.1 Termogravimetrie (TGA)

Metoda Termogravimetrie (TGA) je založena na měření změn hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování. Změny hmotnosti se vyjadřují v závislosti na teplotě anebo čase. Změny hmotností látek při jejich zahřívání můžeme rozdělit do dvou částí:

Při zahřívání totiž dochází k uvolňování plynné složky, což zapříčiňuje i snížení hmotnosti zkoumané látky.

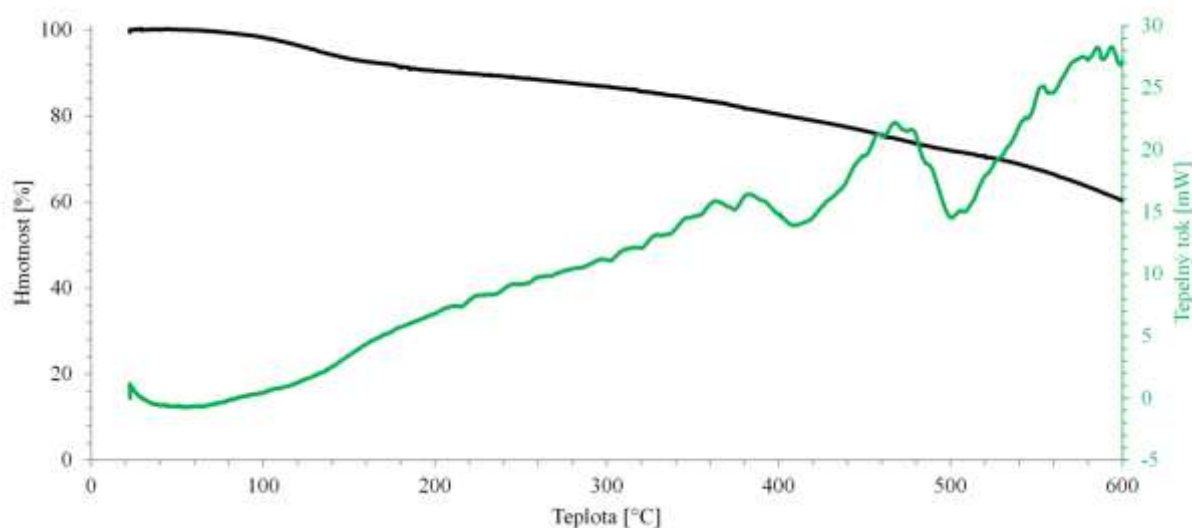
Může také docházet k opačným jevům, kdy látka při zahřívání reaguje s plynem a zvýší svoji hmotnost, což je např. oxidace neušlechtilých kovů, kdy vzniká netěkavý oxid nebo hydroxid příslušného kovu.

8.1.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

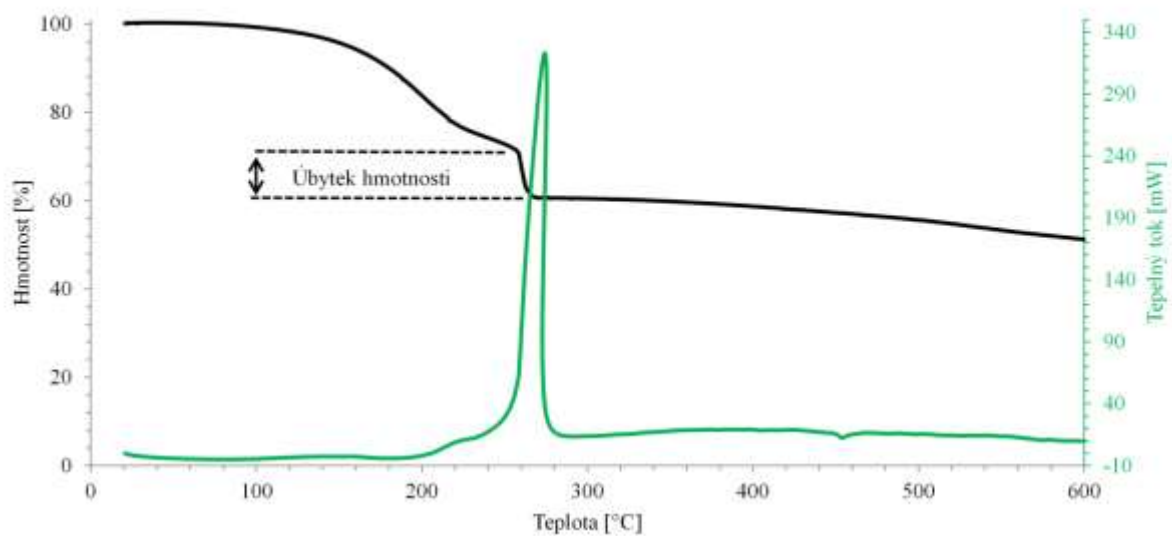
Metoda Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) s kompenzací příkonu náleží mezi kalorimetrické diferenční metody. Podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím (referenčním) vzorkem. Tato varianta DSC je charakterizována dvěma oddělenými měřicími celami a dvěma tepelnými zdroji a měříme tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Křivka DSC značí tepelnou energii nutnou pro kompenzaci uvolněného tepla. Exotermickému ději odpovídá kladná hodnota tepelné energie na DSC křivce, naproti tomu endotermickému ději odpovídá záporná hodnota tepelné energie. Naše pokusy spočívaly v STA analýze přírodního grafitu a LTO materiál v inertních prostředí dusíku (N_2) a to jak ve vybitém tak nabitém (lithiovaném) stavu odpovídajícím nabitě elektrodě.

STA analýza přírodního grafitu ve vybitém a nabitém stavu je zobrazena na Obr. 94 a Obr. 95 níže. Z grafu na Obr. 95 je patrný výrazný exotermní pík, představující uvolnění lithia ze struktury grafitu a jeho slučování s dalšími atomy či molekulami. Teplota při níž dochází slučování lithia doprovázeného exotermní reakcí je v inertní atmosféře přibližně 263 °C. Úbytek hmotnosti vyznačený na TG křivce představuje množství lithia uvolněného při exotermní reakci.

Z Obr. 94 je patrné že až do vysokých teplot nedochází k rozkladu čistého grafitu, maximální tepelný tok, který je přibližně 27 mW je mnohonásobně nižší ve srovnání s exotermním píkem grafitu obsahující lithium jež dosahuje tepelného toku přibližně 340 mW.

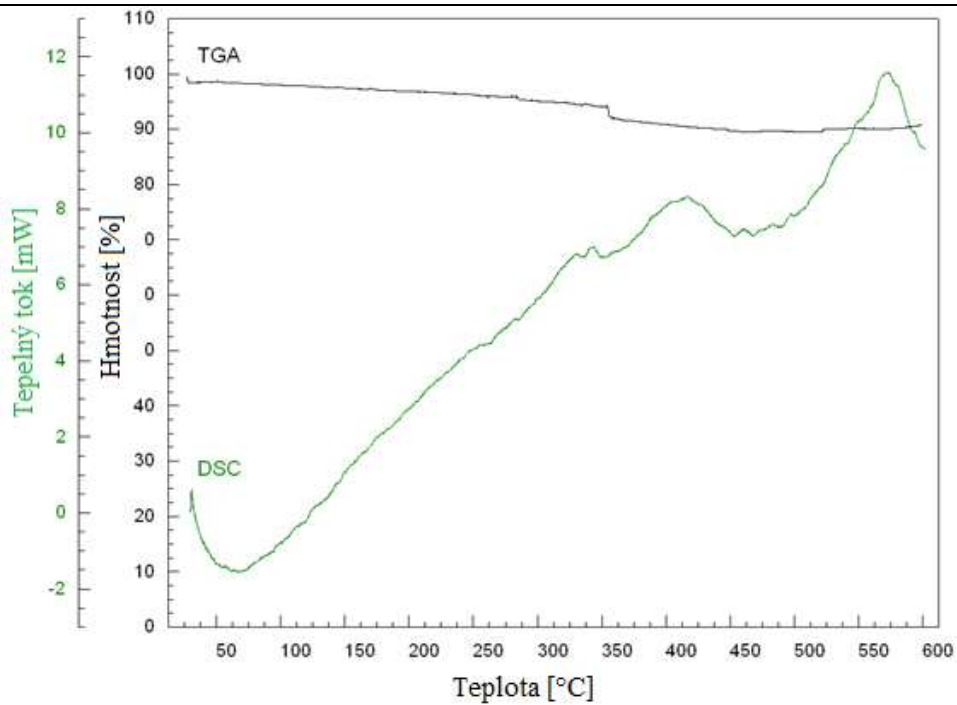


Obr. 94. STA analýza vybitého (delithiovaného) přírodního grafitu CR5995.

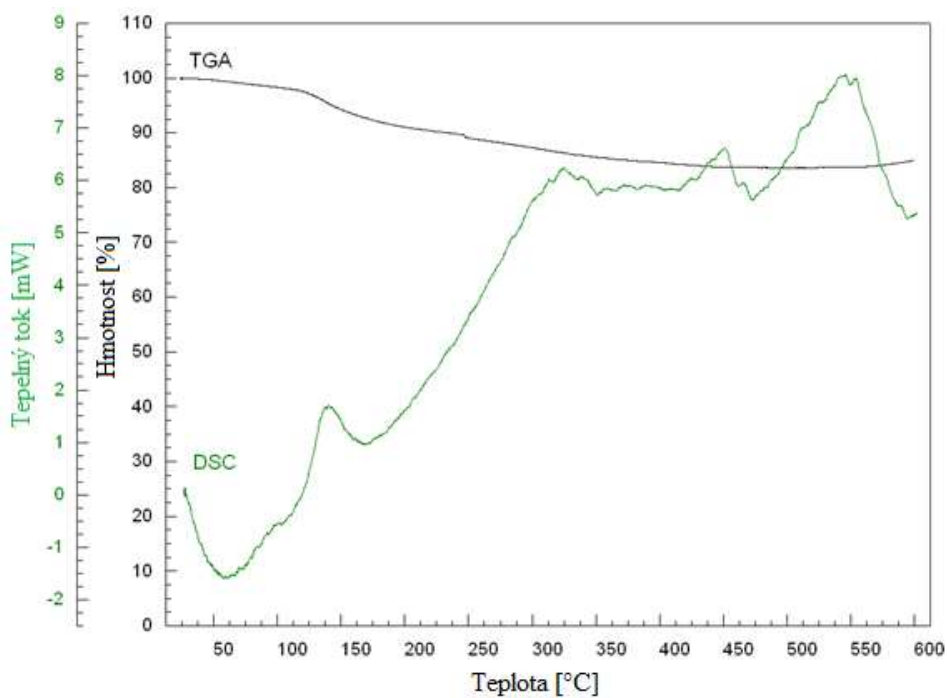


Obr. 95. STA analýza nabitého (lithiovaného) přírodního grafitu CR5995.

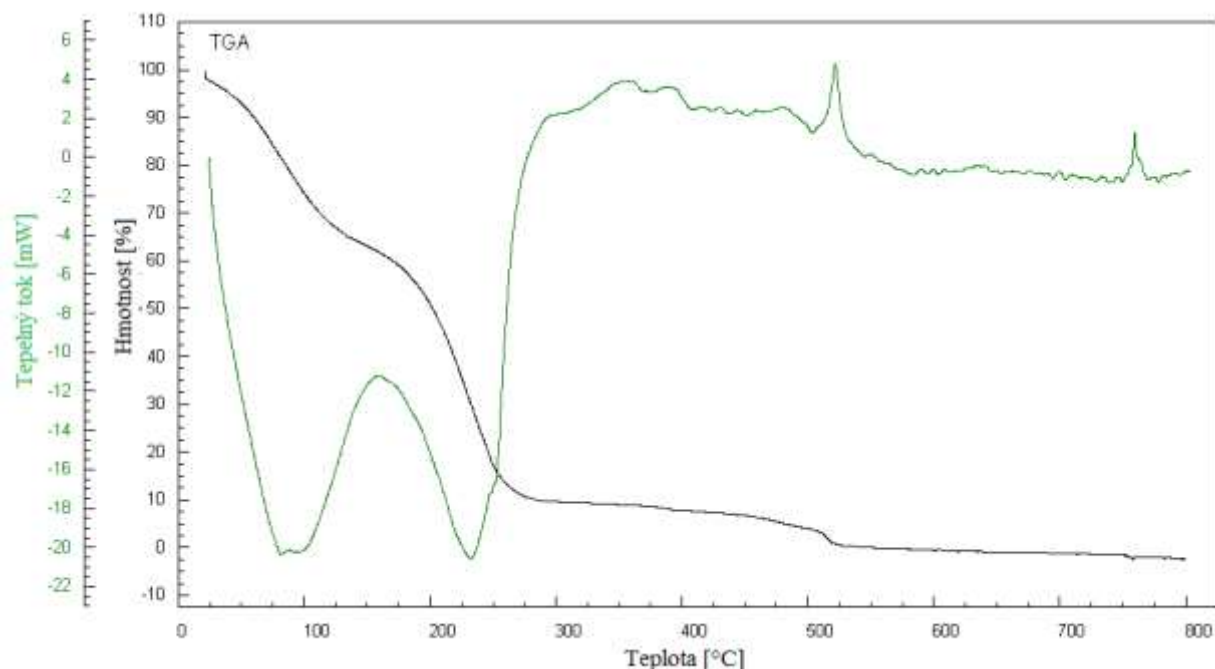
Výsledky STA analýzy LTO materiálu prezentované na Obr. 96 a Obr. 97 ukazují exotermní pík odpovídající slučovací reakci atomů lithia při teplotě přibližně 140 °C viz Obr. 97 níže. Z porovnání reakčních teplot nabitého LTO materiálu a přírodního grafitu, je patrné že lithium interkalované do LTO materiálu reaguje podstatně při nižší teplotě nežli lithium interkalované v přírodním grafitu.



Obr. 96. Termická analýza nelithiovaného (vybitého) LTO materiálu.



Obr. 97 Termická analýza pro lithiovaný (nabitý) LTO materiál.



Obr. 98. STA analýza elektrolytu EC–DMC s lithnou solí LiPF_6 .

Obr. 98 ukazuje STA analýzu používaného elektrolytu EC-DMC v 1 mol.l^{-1} koncentraci s lithnou solí LiPF_6 . Jak je patrné první exotermní pík o teplotě přibližně $150 \text{ }^\circ\text{C}$ reprezentuje rozklad aprotického elektrolytu v dusíkové atmosféře. Tomuto píku odpovídá výrazný úbytek hmotnosti na TG křivce. Druhý pík při teplotě přibližně $260 \text{ }^\circ\text{C}$ pravděpodobně odpovídá rozkladu lithné soli LiPF_6 , bod tavení této soli je přibližně $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Této exotermní reakci odpovídá malá změna hmotnosti na TG křivce. Velikost změn hmotností doprovázejících jednotlivé exotermní děje, je úměrná procentuálnímu zastoupení jednotlivých komponent v elektrolytu.

8.2 Zkoušky nadměrným proudovým zatížením

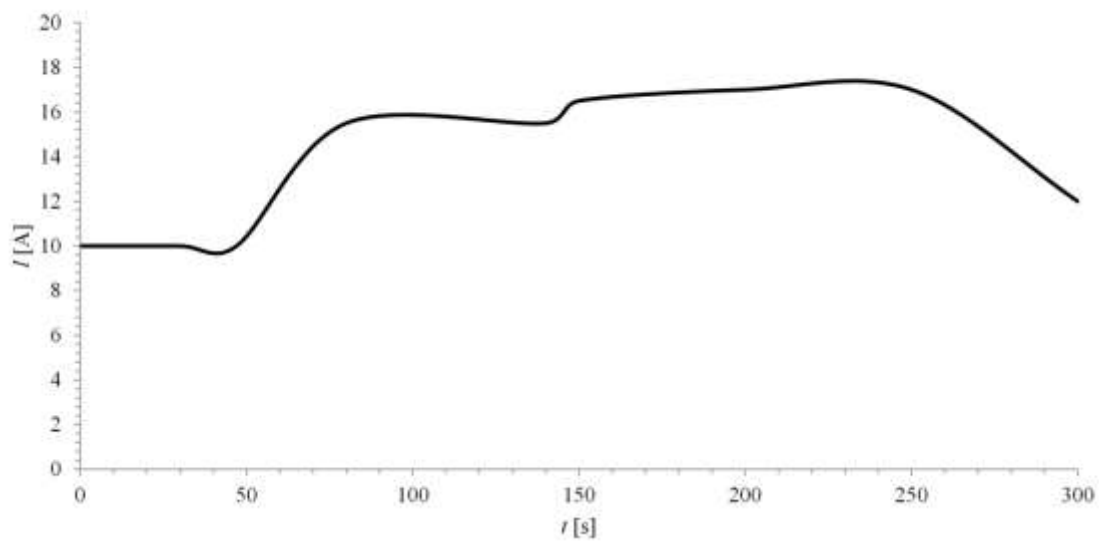
V další části byly provedeny zkoušky bezpečnosti lithium-iontových akumulátorů metodou enormního proudového zatížení – zkratem. V experimentu byl použit lithium-iontový akumulátor ve formě monočlánku, konkrétně komerční typ 18650 od výrobce SANYO (Obr. 99), s parametry:

- Kapacita = 2,5 Ah
- Nominální napětí $U = 3,7 \text{ V}$.

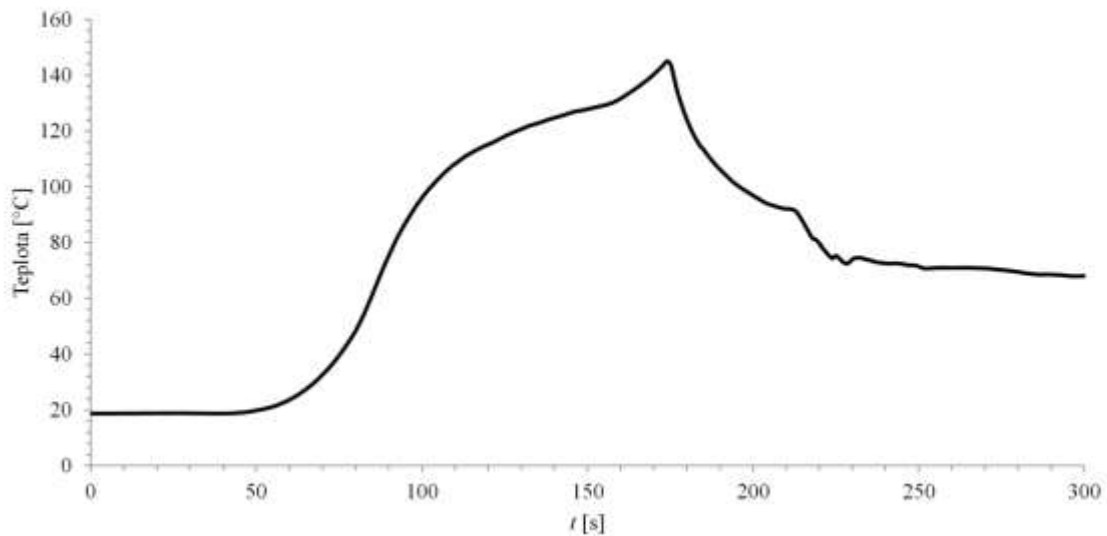
Experiment byl proveden za standardních atmosférických podmínek, při teplotě přibližně $27 \text{ }^\circ\text{C}$ s lithium-iontovým monočlánkem, který byl ve stavu plného nabití. K experimentu byl použit speciální zkratovací obvod s jednoduchým vypínačem navržený tak aby byl schopen přenášet vysoké proudy s minimálními úbytky způsobenými přechodovými odpory. Během experimentu byly zaznamenávány hodnoty zkratovacího proudu I [A], teplota na povrchu akumulátoru [$^\circ\text{C}$] a celý článek byl snímán termokamerou viz Obr. 100, Obr. 101 a Obr. 102 níže.



Obr. 99. Lithium-iontový akumulátor SANYO typ 18650.



Obr. 100. Průběh zkratovacího proudu během 5 minut po zkratu lithium-iontového monočlánku.



Obr. 101. Vývoj povrchové teploty monočlánku během 5 minut po zkratu.



Obr. 102. Záznam monočlánku z termokamery zachycující ohřívající se povrch.

Výsledky prezentované výše ukazují na množství tepla uvolněného při zkratu akumulátoru, toto sekundární teplo může nevratně poškodit další okolní články tvořící baterii („pack“) či předměty v okolí. Vývoj proudu jak je prezentován na Obr. 100 ukazuje na proudové omezení, které je dáno vnitřním odporem akumulátoru zahrnující jak vlastní článek tak i jeho konstrukční prvky. Maximální hodnota zkratovacího proudu dosáhla přibližně šestinásobku nominálního hodinového proudu. Z grafu je patrný pokles proudu po přibližně 5 minutách což

může být způsobeno jednak snížením kapacity monočlánku případně jeho poškozením způsobeným přehřátím.

Snímek z termokamery zachycuje vysokou teplotu povrchu zkratovaného monočlánku v kontrastu s teplotou okolí. Stupnice termokamery, ukazující teplotu pláště přibližně 70 °C, je zatížena chybou v důsledku velké vzdálenosti kamery od monočlánku spolu s vlastní nepřesností snímacího zařízení.

9. Zhodnocení naměřených výsledků

Tato dizertační práce se zabývá komerčně používanými materiály, a to grafitem a LTO materiálem. Komerční požadavky na elektrodovou hmotu zahrnují tři základní parametry: cenu, bezpečnost a kapacitu. Grafit jako záporná elektrodová hmota tvoří majoritní podíl mezi komerčními lithium-iontovými akumulátory, minoritní podíl na trhu má LTO materiál. Jeho rozsáhlejšímu rozšíření materiálu LTO brání jeho cena, přibližně poloviční kapacita oproti grafitu a vysoké pracovní napětí. Kvůli většímu napětí se uvažuje použití záporných elektrod LTO spolu s vysokonapěťovými kladnými elektrodovými hmotami o pracovním napětím až 5 V (proti lithiu). Hlavní cíl této dizertační práce spočívá ve zlepšení parametrů těchto komerčně rozšířených záporných elektrodových materiálů. Mezi klíčové otázky týkající se vlastností záporné elektrodové hmoty z pohledu charakteristik lithium-iontového článku patří dvě oblasti, a to nevratná ztráta kapacity během prvních několik cyklů lithium-iontového článku, způsobená vznikem a růstem SEI vrstvy (až 45 % teoretické kapacity článku), a snížená stabilita elektrodové hmoty během dalších cyklů.

Za účelem potlačení těchto z našeho pohledu nežádoucích vlivů byla vybrána jednoduchá metoda nazvaná „lithiace“ jejímž účelem je zavést do záporné elektrodové hmoty atomy lithia ještě před jejím použitím v lithium-iontovém článku. Lithium-iontový článek sestavený z této záporné hmoty je v nabitém stavu okamžitě po složení článku. Není třeba jej dále upravovat formovacími cykly. Výsledky pokusů provedených s přírodním grafitem CR5995 viz Tabulka 7 Tabulka 8 ukazují zlepšení kapacity a snížení nevratné kapacity např. pro 10. cyklus neupravený grafit disponoval kapacitou 233 mA.h.g-1 a účinností 99,1 % oproti tomu upravený – lithiovaný grafit umožňuje dosažení vratné kapacity 309 mA.h.g-1 a účinnosti 99,7 % což představuje zlepšení vratné kapacity o 32,6 %. Z pohledu nevratné kapacity způsobené formováním vrstvy SEI během prvních cyklů, tato nevratná kapacita u lithiovaného materiálu prakticky vymizela. Jak ukazuje Obr. 77 po složení je lithiovaná hmota v nabitém stavu, tudíž první cyklus je jen polo-cyklus obsahující pouze vybíjení. První celý cyklus představující nabíjení a vybíjení je cyklus číslo 2. v případě lithiovaného grafitu. Neupravený přírodní grafit disponoval v prvním cyklu nevratnou kapacitou 29 % viz Obr. 59, oproti tomu lithiovaný grafit dosáh v prvním řádném cyklu nevratné kapacity < 1 % viz Obr. 80. K zlepšení došlo taktéž v oblasti výkonnostních parametrů přírodního grafitového materiálu. Výsledky experimentů proudové zatížitelnosti metodou RC prezentované na Obr. 61, Obr. 62, Obr. 63 pro neupravený přírodní grafit ukazují např. pro zatížení 5 C vratnou kapacitu 149 mA.h.g-1 s účinností 83,7 %, lithiovaný grafit (Obr. 82, Obr. 83, Obr. 84) dosáhl při stejném zatížení vratné kapacity 258 mA.h.g-1 s účinností 96,2 % což představuje zlepšení vratné kapacity o 73,1 %. Tyto výsledky potvrzují vhodnost procesu lithiace pro přírodní grafit. Tato metoda také nevyžaduje použití vnějšího napětí, což představuje její výhodu. Úspěch této metody pravděpodobně spočívá v pomalém samovolném ukládání atomů do struktury přírodního grafitu, napětí tohoto článku a jeho pokles působí autoreglativně na velikost procházejícího proudu tak aby bylo dosaženo vysoké hustoty interkalovaných iontů ve vysokém stupni stagingu. Takto lithiovaný grafit pak dále lépe přijímá a vydává lithné ionty.

Zajímavou otázkou je možnost realizace tohoto procesu v měřítku velkosériové výroby lithium-iontových akumulátorů.

V případě LTO materiálu bylo procesem lithiace dosaženo pouze malým zlepšením kapacitních charakteristik, viz Tabulka 9 a Tabulka 10. Výhoda lithiace se uplatnila pouze u nevratné kapacity způsobené růstem SEI vrstvy, a to poklesem nevratné kapacity z 3,8 % na méně než 1 % (viz Obr. 70 a Obr. 88). Menší účinnost metody lithiace lze přisuzovat pevné krystalické struktuře LTO spinelu vytvořeného umělým procesem. LTO materiál při lithiaci

(nabíjení) a delithiace (vybíjení) prochází podstatně menšími objemovými změnami což má za následek stabilní hustotu lithných iontů ve struktuře materiálu.

Další experimenty se zabývaly se bezpečností těchto dvou nejrozšířenějších záporných elektrodových materiálů. Zkoušky prokázaly vyšší teplenou stabilitu LTO materiál samotného oproti grafitu, ovšem při porovnání reakce nabitého (lithiovaného) LTO materiálu a přírodního grafitu viz Obr. 95 a Obr. 97 je zřejmé že lithium se z grafitu uvolňuje při podstatně vyšší teplotě (263 °C) nežli z LTO materiálu (140 °C). Lze tedy považovat přírodní grafit z pohledu požární bezpečnosti za vhodnější materiál pro zápornou elektrodu lithium-iontového akumulátoru. Výsledky taktéž ukazují nízkou stabilitu aprotických elektrolytů které jsou z bezpečnostního hlediska nejproblematictější komponentou. Obr. 98 ukazuje rozklad hojně užívaného elektrolytu EC-DMC s lithnou solí LiPF_6 . Na základě výsledků uvedených v této práci se zdá být výhodnější použití přírodního grafitu pro zápornou elektrodu lithium-iontového článku nežli LTO materiál. Přírodní grafit vyniká oproti LTO materiálu vyšší kapacitou, vyšším napětím a vyšší požární bezpečností.

10. Závěr

Lithno-iontové akumulátory jsou ve světovém měřítku nejrozšířenějším druhem akumulátorů. Lze usuzovat, že s rozvojem dopravních prostředků poháněných elektromotory tento podíl bude dále růst.

Dizertační práce se zabývala základním výzkumem materiálů pro zápornou elektrodu lithno-iontových akumulátorů. V práci byly použity dva komerčně nejrozšířenější materiály, přírodní grafit a LTO materiál.

Cílem dizertační práce bylo připravit materiály, vycházející z komerčně rozšířených elektrodových hmot a upravit je takovým způsobem aby se dosáhlo jejich výhodnějších vlastností. K tomu byla navržena a vyzkoušena nekonvenční metoda, zvaná lithiace. Tato metoda spočívá v krátkodobém kontaktu elektrodového materiálu nebo elektrody z něho vyrobené s elektrodou z kovového lithia v aprotickém elektrolytu. Přínos této metody byl prokázán na měřeních přírodního grafitu, kde došlo k snížení nežádoucí nevratné kapacity během nabíjecích a vybíjecích cyklů, např. pro 10. cyklus neupravený přírodní grafit disponoval kapacitou 233 mA.h.g^{-1} a účinností 99,1 % naproti tomu upravený (lithiovaný) grafit dosáhl vratné kapacity 309 mA.h.g^{-1} v 10. cyklu a účinnosti 99,7 % což představuje zlepšení vratné kapacity o 32,6 %. Tímto způsobem byla téměř zcela potlačena tvorba vrstvy SEI během prvních cyklů formováním méně než 1 % (neupravený přírodní grafit 29 %). Metoda lithiace je jednoduchá a do procesu výroby záporných elektrodových hmot dobře integrovatelná metoda přinášející zlepšení v kapacitních a výkonnostních charakteristikách přírodního grafitu.

Z pohledu porovnání bezpečnosti záporných elektrodových hmot, přírodního grafitu a LTO materiálu, se ukázal zajímavý výsledek spočívající v rozdílné teplotě rozkladu hmoty i přesto že LTO materiál je sám tepelně odolnější nežli přírodní grafit. Zatímco nabitý (lithiovaný) přírodní grafit začal reagovat s okolím výraznou exotermní reakcí při teplotě přibližně $260 \text{ }^\circ\text{C}$, u LTO materiálu tato reakce nastala již při teplotě $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Z toho pohledu lze považovat přírodní grafit za bezpečnější při použití v lithno-iontovém akumulátoru.

11. Použité zdroje a literatura

- [1] HARRIS, P. On charcoal. *Interdisciplinary Science Reviews* [online]. 1999, 24(4): 301-306 [cit. 2015-08-22]. DOI: 10.1179/030801899678966. ISSN 0308-0188. Dostupné z: <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/030801899678966>
- [2] Carbon materials for advanced technologies. 1st ed. Amsterdam: Pergamon, 1999, xviii, 540 s. ISBN 00-804-2683-2.
- [3] TILLEY, R. Understanding solids: the science of materials. Chichester: John Wiley, c2004, xxii, 593 s. ISBN 04-708-5276-3.
- [4] Graphite. Asbury Carbons: The Worl's Carbon and Graphite Source [online]. @2013 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://asbury.com/materials/graphite/>
- [5] Graphite manufacturing process. SubSTech:Substances and technologies: Knowledge source on material engineering [online]. [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite_manufacturing_process#shape_forming
- [6] Graphite manufacturing process. Crusher in Malaysia: SBM-Professinal Manufacturer of Quarry and Mining Equipment [online]. [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://www.malysiacrushers.com/classical-lines/graphite-manufacturing-process/461-graphite-manufacturing-process.php>
- [7] Lithium Battery Failures. Electropaedia: Battery and energy technologies [online]. ©2015 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: http://www.mpoweruk.com/lithium_failures.htm
- [8] ALLOTROPIC FORMS OF CARBON: DIAMOND - GRAPHITE. City Collegiate: Free educational resource [online]. 2001 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://www.citycollegiate.com/carbonsiliconIXa.htm>
- [9] PISTOIA, G. Lithium-ion batteries: advances and applications [online]. First edition. 2014, xxi, 612 pages, [24] pages of color plates [cit. 2015-08-22]. ISBN 04-445-9513-9. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444595133>
- [10] MERSEN [online]. [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <https://www.mersen.com/en/focus/article/manufacturing-artificial-graphite.html>
- [11] Canada Carbon: Graphite [online]. 2015 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://www.canadacarbon.com/what-is-graphite>
- [12] ROCKWOOD HOLDINGS, INC.,. Market-driven Inovation, Industry-leading Technology, Strategically-focused Growth [online]. 2008. Dostupné také z: http://yahoo.brand.edgar-online.com/EFX_dll/EDGARpro.dll?FetchFilingHTML1?ID=6183578&SessionID=1CbG6qfwJUDmok7
- [13] What's the Best Battery? BUCHMANN, Isidor. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. [cit. 2015-08-15]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/whats_the_best_battery

- [14] Is Lithium-ion the Ideal Battery? BUCHMANN, Isidor. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. [cit. 2015-08-15]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/is_lithium_ion_the_ideal_battery
- [15] JIANG, Yan-Mei, Kai-Xue WANG, Hao-Jie ZHANG, Jing-Feng WANG a Jie-Sheng CHEN. Hierarchical Li₄Ti₅O₁₂/TiO₂ composite tubes with regular structural imperfection for lithium ion storage. Scientific Reports [online]. 2013, 3: - [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1038/srep03490. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/srep03490>
- [16] PEURAVUORI, J., N. PAASO a PIHLAJA K.. Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. Thermochimica Acta [online]. 1999, 325(2): 181-193 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/S0040-6031(98)00582-6. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603198005826>
- [17] RAEMAKERS, K.G.H. a J.C.J. BART. Applications of simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry in polymer analysis. Thermochimica Acta [online]. 1997, 295(1-2): 1-58 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00097-X. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060319700097X>
- [18] HUNG, Ching-Cheh. Ferric chloride-graphite intercalation compounds prepared from graphite fluoride. Carbon [online]. 1995, 33(3): 315-322 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/0008-6223(94)00125-J. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000862239400125J>
- [19] ZHAO, Liwei, Izumi WATANABE, Takayuki DOI, Shigeto OKADA a Jun-ichi YAMAKI. TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries. Journal of Power Sources [online]. 2006, 161(2): 1275-1280 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.045. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306010470>
- [20] PECQUENARD, B. EPR identification of LixV₂O₅ phases generated by chemical and electrochemical lithium intercalation in V₂O₅. Solid State Ionics [online]. 1995, 78(3-4): 287-303 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00099-R. ISSN 01672738. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016727389500099R>
- [21] MAKOVIČKA, Jaromír. Záporná elektroda lithných sekundárních článků. Brno, 2008. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=10210. Doktorská práce. Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.
- [22] DINES, Martin B. Lithium intercalation via -Butyllithium of the layered transition metal dichalcogenides. Materials Research Bulletin [online]. 1975, 10(4): 287-291 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/0025-5408(75)90115-4. ISSN 00255408. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540875901154>
- [23] YAZAMI, R. New chemical reduction of transition metal chloride-GICs with n-butyllithium. Synthetic Metals [online]. 1987, 20(3): 383-386 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/0379-6779(87)90837-X. ISSN 03796779. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037967798790837X>

- [24] KWIECIŃSKA, B a H.I PETERSEN. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2004, 57(2): 99-116 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.coal.2003.09.003. ISSN 01665162. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516203001666>
- [25] KIM, S.-P., Adri C.T. van DUIN a Vivek B. SHENOY. Effect of electrolytes on the structure and evolution of the solid electrolyte interphase (SEI) in Li-ion batteries: A molecular dynamics study. *Journal of Power Sources* [online]. 2011, 196(20): 8590-8597 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.05.061. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775311010548>
- [26] DANIEL, Claus. Materials and processing for lithium-ion batteries. *JOM* [online]. 2008, 60(9): 43-48 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1007/s11837-008-0116-x. ISSN 1047-4838. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11837-008-0116-x>
- [27] BATTEX,. Li - akumulátory: Základní charakteristiky. Abeceda baterií a akumulátorů [online]. [cit. 2015-08-15]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/zakladni-charakteristiky>
- [28] PANASONIC,. Lithium Ion Batteries Technical Handbook [online]. 2007 [cit. 2015-08-15]. Dostupné z: <http://www2.emersonprocess.com/siteadmincenter/>
- [29] HORN, Quinn, Nicolas PONCHAUT, Francesco COLELLA, Kevin MARR, Vijay SOMANDEPALLI a . Thermal Runaway and Safety of Large Lithium-Ion Battery Systems [online]. [cit. 2015-08-15]. Dostupné z: <http://www.battcon.com/PapersFinal2015/17%20Ponchaut%20Paper%202015.pdf>
- [30] Kinetika elektrodových dějů [online]. 2006. Dostupné také z: <http://chemikalie.upol.cz/skripta/fch/Keld.pdf>
- [31] Kinetika chemických reakcí [online]. Dostupné také z: http://www.gymelg.cz/sites/default/files/chemie/Chemicka_kinetika.pdf
- [32] Elektrochemie. 2009. Dostupné také z: http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_predn11-Elch1.pdf
- [33] TRODAHL, J. Raman Spectroscopy for Materials Science [online]. 2011. Dostupné také z: <http://mesa.ac.nz/wp-content/uploads/2011/05/Raman-Workshop-Lecture-1-Notes.pdf>
- [34] IMAI, Y. a WATANABE A. Energetic evaluation of possible stacking structures of Li-intercalation in graphite using a first-principle pseudopotential calculation. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2007, 439(1-2): 258-267 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.08.061. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806010863>
- [35] CANÇADO, L.G., K. TAKAI, T. ENOKI, M. ENDO, Y.A. KIM, H. MIZUSAKI, N.L. SPEZIALI, A. JORIO a M.A. PIMENTA. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon* [online]. 2008, 46(2): 272-275 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.carbon.2007.11.015. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622307006008>

- [36] CHARLIER, J.-C., GONZE X. a MICHENAUD J.-P. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s). *Carbon* [online]. 1994, 32(2): 289-299 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90192-9. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622394901929>
- [37] KUMAR, R. Vasant a Thapanee SARAKONSRI. Introduction to Electrochemical Cells. High Energy Density Lithium Batteries [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010, : 1 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1002/9783527630011.ch1. ISBN 9783527630011. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527630011.ch1>
- [38] OBDRŽÁLEK, Jan. Nernstova rovnice srozumitelně [online]. 2003. Dostupné také z: <http://utf.mff.cuni.cz/~jobdr/download/NERNST.pdf>
- [39] KWIECIŃSKA, B a H.I PETERSEN. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2004, 57(2): 99-116 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.coal.2003.09.003. ISSN 01665162. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516203001666>
- [40] PATTERSON, Mary L. Anode Materials for Lithium Ion Batteries [online]. 2009. Dostupné také z: <http://nano.indiana.edu/documents/MPatterson.pdf>
- [41] WISSLER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Sources* [online]. 2006, 156(2): 142-150 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.064. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775306003430>
- [42] ZAGHIB, K, X SONG, A GUERFI, R RIOUX a K KINOSHITA. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal. *Journal of Power Sources* [online]. 2003, 119-121: 8-15 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00116-2. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303001162>
- [43] TAMASHAUSKY, A. V. Synthetic Graphite Advanced Topics: Morphology [online]. 2006. Dostupné také z: asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartII.pdf
- [44] TAMASHAUSKY, A. V. An Introduction to Synthetic Graphite. 2006. Dostupné také z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>
- [45] Transportní jevy v roztocích elektrolytů. Dostupné také z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/04-Elektrochemie-1.pdf>
- [46] JI, Y., Y. ZHANG a C.-Y. WANG. Li-Ion Cell Operation at Low Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2013, 160(4): A636-A649 [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1149/2.047304jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.047304jes>
- [47] ČECH, Z. Charakteristika grafitové suroviny z laténských lokalit na Moravě. Brno, 2011, 82 l. Dostupné také z: http://is.muni.cz/th/175372/prif_m/. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd. Vedoucí práce Doc. RNDr. Jaromír Leichmann, Dr.

- [48] LOSENICKÝ, R. Nabíječ akumulátorů s mikrokontrolérem. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav radioelektroniky. Vedoucí práce Doc. Ing. Jiří Šebesta, Ph.D.
- [49] Comparison of NiCd, NiMH, and Li-Ion Batteries. Dostupné také z: http://oa.state.pa.us/portal/server.pt/document/1219030/ecr-5892d_nicd_nimh_li-ion.pdf
- [50] Galvanické články. Dostupné také z: www.gkh.cz/kestazeni/chem/galvanicke_clanky.doc
- [51] Raw Materials [online]. Dostupné také z: http://www.ecga.net/pdf/raw_materials.pdf
- [52] MILLER, J. Energy Storage: Current Status and Future Trends [online]. Belgie, 2013. Dostupné také z: <https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/events/20130926-eco-industries/20130926-eco-industries-miller.pdf>
- [53] FEY, G. T. K. Introduction Lithium Ion Batteries [online]. [cit. 2015-08-15]. Dostupné z: <http://pdfpharm.com/w/web.cc.ncu.edu.tw1.html>
- [54] B R O D D, R a l p h J . Comments on the History of Lithium-Ion Batteries. In: CENTENNIAL MEETING, May 12-17. Meeting abstracts, 201st meeting of the Electrochemical Society: centennial meeting, May 12 - 17, 2002, Philadelphia, PA, USA ; [spring 2002] ; volume 2002-1 [online]. Pennington, NJ: Electrochemical Society, 2002 [cit. 2015-08-15]. ISBN 9781566773669. Dostupné z: <http://www.electrochem.org/dl/ma/201/pdfs/0259.pdf>
- [55] REYNIER, Y. F., R. YAZAMI a B. FULTZ. Thermodynamics of Lithium Intercalation into Graphites and Disordered Carbons. Journal of The Electrochemical Society [online]. 2004, 151(3): A422- [cit. 2015-08-15]. DOI: 10.1149/1.1646152. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1646152>
- [56] MATTSON, Ingrid Roten. Stability of the Graphite Electrode for Li-ion Batteries. Trondheim, 2013. Dostupné také z: [http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?dswid=7776&pid=diva2%3A651217&c=2&searchType=SIMPLE&language=en&query=Stability+of+the+Graphite+Electrode+for+Li-ion+Batteries&af=\[%22publicationTypeCode%3AstudentThesis%22\]&aq=\[\[\]\]&aq2=\[\[\]\]&aq=\[\[\]\]&noOfRows=50&sortOrder=author_sort_asc&onlyFullText=false&sf=all&jfwid=7776](http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?dswid=7776&pid=diva2%3A651217&c=2&searchType=SIMPLE&language=en&query=Stability+of+the+Graphite+Electrode+for+Li-ion+Batteries&af=[%22publicationTypeCode%3AstudentThesis%22]&aq=[[]]&aq2=[[]]&aq=[[]]&noOfRows=50&sortOrder=author_sort_asc&onlyFullText=false&sf=all&jfwid=7776). Magisterská práce. Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering. Vedoucí práce Prof. Ann Mari Svensson.
- [57] LIBICH, J.; MÁCA, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A. Influence of New Aprotic Electrolytes on Negative Electrode Materials for Lithium- ion Batteries. INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2015, roč. 2015(10), č. 7, s. 5264-5275. ISSN: 1452-3981.
- [58] LIBICH, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J. Lithiated Graphite Materials for Negative Electrode of Lithium- Ion Batteries. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2015, roč. 51, č. 2, s. 196-201. ISSN: 1934- 8002.
- [59] LIBICH, J., VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., DVOŘÁK, O., BUŘIČOVÁ, H. Enhance capacity and safety of Lithium- ion accumulators. In Advanced Batteries

Accumulators and Fuel Cells – 13th ABAF Book of Proceedings. 1. 2012. s. 163-168. ISBN: 978-80-214-4610- 6.

- [60] LIBICH, J., VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., ČECH, O. Nové trendy ve výzkumu elektrodových hmot pro Lithno- iontové články. *Elektrorevue - Internetový časopis* (<http://www.elektrorevue.cz>), 2012, roč. 2012, č. 54, s. 54- 1 (54-5 s.)ISSN: 1213- 1539.
- [61] LIBICH, J., VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M. Reduction of Irreversible Capacity in Lithium- ion Batteries. *Sborník mezinárodní konference (ICREPQ'13)*. 2013. Bilbao: 2013. s. 245-248. ISBN: 978-84-695-6965- 8.
- [62] LIBICH, J., VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., FRK, M., MÁCA, J. Fire Safety of Lithium- ion Batteries. In 18th Meeting of the Portuguese Electrochemical Society. Porto, Portugalsko: 2013. s. 106-106. ISBN: 978-989-95527-1- 5.
- [63] LIBICH, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., VONDRÁK, J., MAKOVIČKA, J. NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM SECONDARY CELLS. *ECS Transaction*, 2012, roč. 2012(40), č. 1, s. 99-105. ISSN: 1938- 6737.
- [64] Electrochemical Cells and Potentiostats, <Http://www.porous-35.com>, [online]. 2009 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-10.html>.
- [65] Karlsruhe Institute of Technology, Functional Composite Materials, [online]. 2014 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://www.iam.kit.edu/ess/english/325.php>.
- [66] Crystallography365: Blogging a Crystal Structure a day in 2014. *LiFePO4 – The Unexpected Battery Success Story* [online]. 2014 [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <https://crystallography365.wordpress.com/tag/battery/>.
- [67] Lithium Battery Research. <HTTP://LITHIUMBATTERYRESEARCH.COM/DENDRITES-AND-FRACTURE.PHP>. *Lithium Dendrite Growth and Electrode Fracture upon Delithiation* [online]. <http://lithiumbatteryresearch.com/Dendrites-and-Fr> [cit. 2015-08-22]. Dostupné z: <http://lithiumbatteryresearch.com/Dendrites-and-Fracture.php>.
- [68] SOLE, Christopher, Nicholas E. DREWETT a Laurence J. HARDWICK. In situ Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite, *Faraday Discuss*, 2014, 172(1), DOI: 10.1039/C4FD00079J. ISSN 1359-6640. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4FD00079J>.
- [69] LIBICH, J., VONDRÁK, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., MÁCA, J., FRK, M. Suppressing of Irreversible Capacity in Lithium- ion Batteries. *Portugaliae, Electrochimica Acta*, 2014, roč. 31, č. 6, s. 297-306. ISSN: 1647- 1571.
- [70] STEIGER, J., RICHTER, G., WENK, M., KRAMER, D., MÖNIG, R., Comparison of the growth of lithium filaments and dendrites under different conditions, *Electrochemistry Communications*, 2015, roč. 50, s. 11-14, ISSN 1388-2481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2014.11.002>.
- [71] LIBICH, J., SEDLAŘÍKOVÁ, M., VONDRÁK, J. Lithium Titanát Oxid (LTO) jako záporná elektroda pro litium- iontový akumulátor. In 36. Nekonenční zdroje elektrické

12. Seznam obrázků

Obr. 1. Porovnání reálně dosažitelné hustoty energie elektrochemických zdrojů s fosilním palivem. [7]	10
Obr. 2. Vločky přírodního grafitu. [10].....	12
Obr. 3. Valoun přírodního žilního grafitu.[11].....	13
Obr. 4: Vločky žilního grafitu. [10]	13
Obr. 5. Schéma procesu zpracování přírodního grafitu.[12].....	14
Obr. 6. Vločky umělého grafitu, vyrobené z petroleum coke. [10]	15
Obr. 7. Schéma procesu výroby expandovaného grafitu z vločkové přírodního grafitu. [13].	16
Obr. 8. Mikroskopické zobrazení částic expandovaného grafitu. [13]	17
Obr. 9. Schématické znázornění grafitizace uhlíku. [15].....	18
Obr. 10. Tvrdý uhlík a) a měkký uhlík b) [16].....	19
Obr. 11. Prostorové uspořádání grafitových mřížek A) šesterečná primitivní buňka, B) klencová buňka. [17].....	20
Obr. 12. Vzdálenosti jednotlivých atomů uhlíku v rovině grafenu.	20
Obr. 13. Chemická vazba atomů uhlíku v grafénové rovině. [18].....	21
Obr. 30. – Lithium Titanát (LTO) vyskytující se v krystaly krychlové soustavě, jeho stěny jsou tvořeny pravidelnými osmistěny.[19].....	22
Obr. 31. Na obrázku A) je zobrazen nenabitý (delithiovaný) LTO materiál s molekulovým vzorcem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, na obrázku B) je zobrazena základní buňka nabitého (lithiovaného) LTO se vzorcem $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. [19].....	23
Obr. 32. Znázornění pomocí Ramanových spekter ukazuje na změnu vnitřní struktury z pravidelného čtyřstěnu na osmistěn.[20].....	24
Obr. 14. Princip lithium-iontového článku.[25].....	25
Obr. 15. Becketovova řada standardních elektrochemický potenciálů.	27
Obr. 16. Diagram pasivace kovů v karbonátových rozpouštědlech s lithnou solí LiPF_6 . [28]	28
Obr. 17. Princip formování SEI vrstvy na rozhraní záporné elektrody a elektrolytu. [33].....	30
Obr. 18. Produkty tvořící vrstvu SEI. [40].....	31
Obr. 19. Uspořádání lithných iontů ve struktuře grafitu, vznik LiC_6 . [44]	34
Obr. 20. Pásový energetický model porovnávající grafénovou vrstvu s ostatními typy materiálů.....	34
Obr. 21. Srovnání tří různých typů struktur grafitu lišící se v uspořádání grafenových vrstev. [48]	35
Obr. 22. Modelace hustoty valenčních elektronů pro různé typy struktur grafitu. [49].....	36
Obr. 23. Hypotetická sloučenina LiC_2 plně saturována lithnými atomy. [51].....	38
Obr. 24. V současnosti nejvíce saturovaná stabilní fáze grafitu LiC_6 . [51]	38
Obr. 25. Lithiovaná (nabitá) záporná elektroda z přírodního grafitu. [67]	39
Obr. 26. Zrna grafitu, která vlivem objemových změn ztratila kontakt s elektrodou, tato zrna představují kapacitní ztráty elektrody. [67].....	40
Obr. 27. Schématické znázornění dvou interkalačních modelů lithných iontů do grafitu. [69]	41
Obr. 28. Zobrazení prvního nabíjení (interkalace) a vybíjení (deinterkalace) grafitu. [69].....	41
Obr. 29. Řada Ramanových spekter popisujících interkalaci a deinterkalaci lithných atomů z grafitu pořízených metodou „In situ“. [70]	42
Obr. 33. Schématické zapojení potenciostatu-galvanostatu v tří-elektrodovém provedení. [64]	44
Obr. 34. Princip měření elektrických veličin v tří-elektrodovém zapojení. [64]	45
Obr. 35. Porovnání jednotlivých zapojení elektrod. [64].....	45
Obr. 36. Elektrochemická měřicí cela EL-CELL.[65]	46

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

Obr. 37. Tyče pro vytváření vrstev elektrodového materiálu.[48].....	48
Obr. 38. SEM snímek přírodního grafitu s označením 280H, zvětšení 1000 krát.	50
Obr. 39. Mikrosnímek vzorku 280H, zvětšení 5000 krát.	51
Obr. 40. Snímek vzorku s označením 2012, zvětšení 1000 krát.	51
Obr. 41. SEM, vzorek 2012 zvětšení 5000 krát.	52
Obr. 42. Snímek přírodního grafitu s označením 2139, zvětšení 1000 krát.	52
Obr. 43. SEM, vzorek 2139, zvětšení 5000 krát.	53
Obr. 44. SEM snímek přírodního grafitu s označením CR5995, zvětšení 1000 krát.	53
Obr. 45. Mikrosnímek vzorku CR5995, zvětšení 5000 krát.	54
Obr. 46. Cyklická voltametrie přírodního grafitu.	55
Obr. 47. Jeden úplný cyklus záporné elektrody tvořené přírodním grafitem.	56
Obr. 48. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu 280H.	57
Obr. 49. Zobrazení nabíjecí a vybíjecí kapacitu pro každý z deseti cyklů vzorku 280H.	57
Obr. 50. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech pro každý z deseti cyklů (280H).	58
Obr. 51. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu 2139.	58
Obr. 52. Nabíjecí a vybíjecí kapacita pro deset cyklů vzorku 2139.	59
Obr. 53. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech v každém z deseti cyklů.	59
Obr. 54. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu s označením 2012. ...	60
Obr. 55. Nabíjecí a vybíjecí kapacita v každém z deseti cyklů vzorku 2012.	60
Obr. 56. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech v každém z deseti cyklů pro vzorek 2012.	61
Obr. 57. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku přírodního grafitu CR5995.	61
Obr. 58. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v každém z deseti cyklů vzorku CR5995.	62
Obr. 59. Vývoj nevratné kapacity vyjádřené v procentech pro každý z deseti cyklů pro vzorek CR5995.	62
Obr. 60. Průběh jednotlivých cyklů při různých proudových zatíženích viz Tabulka 3.	64
Obr. 61. Porovnání vybíjecí kapacity elektrodové hmoty pro různé stupně zatížení.	64
Obr. 62. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech.	65
Obr. 63. Velikost nevratné kapacity přírodního grafitu CR5995 v jednotlivých cyklech.	65
Obr. 64. SEM snímek LTO materiálu, zvětšení 1000 krát.	66
Obr. 65. Mikrosnímek LTO materiálu, zvětšení 5000 krát.	67
Obr. 66. Ampér-voltová charakteristika LTO materiálu.	68
Obr. 67. Samotný cyklus (nabití a vybití) LTO materiálu.	69
Obr. 68. První dva nabíjecí cykly LTO materiálu.	69
Obr. 69. Nabíjecí a vybíjecí kapacity LTO materiálu pro deset cyklů.	70
Obr. 70. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro každý z deseti cyklů LTO materiálu.	70
Obr. 71. Průběh jednotlivých cyklů při různých proudových zatíženích viz Tabulka 5.	71
Obr. 72. Porovnání vybíjecích kapacit LTO materiálu pro různé stupně zatížení.	72
Obr. 73. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech LTO materiálu.	72
Obr. 74. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro LTO materiál při testech proudové zatížitelnosti.	73
Obr. 75. Schématické znázornění lithiačního systému.	74
Obr. 76. Průběh napětí a proudu při procesu lithiace.	74
Obr. 77. Průběh napětí na čase lithiovaného přírodního grafitu CR5995.	75
Obr. 78. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly vzorku lithiovaného přírodního grafitu.	75
Obr. 79. Vývoj nabíjecích a vybíjecích kapacit napříč cykly.	76
Obr. 80. Nevratná kapacita vyjádřená v procentech pro každý z deseti cyklů lithiovaného přírodního grafitu.	76
Obr. 81. Průběh napětí na poločlátku pro různá proudová zatížení.	77

Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory

Obr. 82. Srovnání vybíjecí kapacity a účinnosti elektrodové hmoty pro různé stupně zatížení.	77
Obr. 83. Nabíjecí a vybíjecí kapacity v jednotlivých cyklech.....	78
Obr. 84. Nevratná kapacita v jednotlivých zatěžovacích cyklech.....	78
Obr. 85. Průběh napětí na čase u lithiovaného LTO materiálu.	80
Obr. 86. První dva nabíjecí a vybíjecí cykly lithiovaného LTO materiálu.	80
Obr. 87. Vývoj nabíjecích a vybíjecích kapacit během prvních deseti cyklů.	81
Obr. 88. Nevratná kapacita vyjádřené v procentech pro každý z deseti cyklů lithiovaného LTO materiálu.	81
Obr. 89. Průběh napětí při proudovém zatěžování metodou RC.	82
Obr. 90. Porovnání vybíjecí kapacity a účinnosti LTO hmoty.	82
Obr. 91. Srovnání nabíjecích a vybíjecích kapacit v jednotlivých cyklech.	83
Obr. 92. Vývoj nevratné kapacity v jednotlivých zatěžovacích cyklech LTO materiálu.	83
Obr. 93. Vývin energie generované uvnitř lithium-iontového akumulátoru v závislosti na teplotě okolí. [59].....	86
Obr. 94. STA analýza vybitého (delithiovaného) přírodního grafitu CR5995.....	88
Obr. 95. STA analýza nabitého (lithiovaného) přírodního grafitu CR5995.....	89
Obr. 96. Termická analýza nelithiovaného (vybitého) LTO materiálu.....	90
Obr. 97. Termická analýza pro lithiovaný (nabitý) LTO materiál.	90
Obr. 98. STA analýza elektrolytu EC–DMC s lithnou solí LiPF ₆	91
Obr. 99. Lithium-iontový akumulátor SANYO typ 18650.	92
Obr. 100. Průběh zkratovacího proudu během 5 minut po zkratu lithium-iontového monočlánku.	92
Obr. 101. Vývoj povrchové teploty monočlánku během 5 minut po zkratu.	93
Obr. 102. Záznam monočlánku z termokamery zachycující ohřívající se povrch.	93

13. Seznam tabulek

Tabulka 1. Poměry složek elektrodové hmoty.	47
Tabulka 2. Výsledky BET analýzy.	49
Tabulka 3. Přehled vybíjecích (zatěžovacích) proudů pro metodu RC.....	63
Tabulka 4. Výsledky BET analýzy.	66
Tabulka 5. Přehled vybíjecích (zatěžovacích) proudů pro LTO materiál.	71
Tabulka 6. Přehled vybíjecích (zatěžovacích) proudů pro lithiovaný přírodní grafit.	77
Tabulka 7. Výsledky galvanostatického cyklování přírodního grafitu.	79
Tabulka 8. Výsledky proudového zatěžování přírodního grafitu.	79
Tabulka 9. Výsledky galvanostatického cyklování.....	84
Tabulka 10. Výsledky proudového zatěžování LTO materiálu.	84
Tabulka 11. Plyny uvolněné z lithium-iontového akumulátoru při tepelné stimulaci.[52].....	86

14. Seznam použitých symbolů a zkratek

Ar	Argon
BET	Brunauer–Emmett–Teller
CV	Cyklická voltametrie
C65	Přírodní amorfni uhlík od společnosti TIMCAL GRAPHITE & CARBON Inc. viz příloha A
CR5995	Přírodní grafit od společnosti Graphite Týn, spol. s r. o. viz příloha E
DMC	Dimethyl carbonate
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EC	Ethylene carbonate
ESS	Energy Storage System
GC	Galvanostatické cyklování
CH	Chronoamperometrie
LTO	Lithium Titanát Oxid
LV	Lineární Voltametrie
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RC	Rate Capability
SEI	Solid Electrolyte Interface
SEM	Scanning Electron Microscope
STA	Simultaneous Thermal Analysis
SRB	Styren Butadiene Rubber
TGA	Thermogravimetry
2139	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc. viz příloha C
2012	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc. viz příloha D
280H	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc. viz příloha B
hm.%	Hmotnostní procenta

TECHNICAL DATA SHEET


SUPER C65
**Conductive Carbon Black as Conductive Additive
for Lithium-Ion Batteries**
General Characteristics

Formula: Carbon
 Aspect: Fine black powder
 CAS number: 1333-86-4

Standard Packaging

7.5 kg multiply paperbags, 46 bags on one pallet (345 kg net)
 (10 pallets in 20 ft. ctr. and 20 pallets in 40 ft. ctr.)

Guaranteed Values

<i>Property</i>	<i>Test Method</i>	<i>Unit</i>	<i>Value</i>
Volatile Content (1)	Internal Method 02	%	0.15 max
Toluene Extract	ASTM D4527-99	%	0.1 max
Ash content (600 °C)	ASTM D1506-99	%	0.025 max
Grit content >45 microns	ASTM D1514-04	ppm	5 max
Grit content >20 microns	ASTM D1514-04	ppm	25 max
Iron (total)	Internal Method 20	ppm	7 max

Typical Values

<i>Property</i>	<i>Test Method</i>	<i>Unit</i>	<i>Value</i>
BET Nitrogen surface area	ASTM D3037-89	m ² /g	62
Absorption stiffness value (2)	Internal Method 01	ml/5g	32
Moisture (as packed)	ASTM D1509-95	%	0.1
Density (in the bag)	Internal Method 26	kg/ m ³	160
Sulphur Content	ASTM D1619-03	%	0.02
Iron (3)	Internal Method 20	ppm	2
Nickel (3)	Internal Method 20	ppm	1
Vanadium (3)	Internal Method 20	ppm	<1
Chromium (3)	Internal Method 20	ppm	<1
Copper (3)	Internal Method 20	ppm	<1
Ash content (600 °C)	ASTM D1506-99	%	0.01
pH	ASTM D1512-05	-	10
Grit content >45 microns	ASTM D1514-04	ppm	<2
Grit content >20 microns	ASTM D1514-04	ppm	12

(1) Weight loss during heating between 105 and 950°C

(2) Water with 10% acetone on 5 g carbon

(3) Induced Coupled Plasma Measurement

DOC_3.01.4.8765

Version 11/09

This product is in compliance with the EC Directive 2002/95/CE (Restriction Of Hazardous Substances, ROHS).

The information contained herein is believed to be correct. However, no warranty is made, either expressed or implied regarding the accuracy or the results to be obtained from the use of such information.

The user assumes all risk and liability for loss, damage or injury to property or others resulting from the use of the material.

No statement is intended or should be construed as recommendation to infringe any existing patent.

TIMCAL Group
 TIMCAL Ltd., CH-6743 Bodio, Switzerland
 Phone: +41 91 873 20 10 – Fax: +41 91 873 20 19 – <http://www.timcal.com>

Příloha B



Product Data Sheet
280H

General Product Description

	Min	Max	Target
%-325 Mesh (44 Micron)	98	100	<input type="checkbox"/>
%Carbon (LOI)	96	100	<input type="checkbox"/>

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	97.01
%Moisture	0.25
%+270 Mesh (53 Micron)	0.35
%+325 Mesh (44 Micron)	0.83
%-325 Mesh (44 Micron)	98.72
Scott Volume: g/in ³	5.32

Test Methods

CARB	E4-1
MOIS	E4-7
SC	E2-2
WT	E3-2

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

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

Revision Level: ISSUE

Revision Date: 10/4/1993

Asbury Graphite Mills, Inc.

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

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

Příloha C



Product Data Sheet
2139

General Product Description

	Min	Max	Target
%+100 Mesh (150 Micron)	0	1	<input type="checkbox"/>
%-325 Mesh (44 Micron)	55	75	<input type="checkbox"/>
%-635 Mesh (20 Micron)	0	12	<input type="checkbox"/>
%Carbon (LOI)	96	100	<input type="checkbox"/>

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	98.13
%+100 Mesh (150 Micron)	0.12
%+200 Mesh (75 Micron)	13.48
%+325 Mesh (44 Micron)	29
%-325 Mesh (44 Micron)	57.4
%-635 Mesh (20 Micron)	5.76

Test Methods

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

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

Revision Level: ISSUE

Revision Date:

10/5/1990

Asbury Graphite Mills, Inc.

PO Box 144 405 Old Main St.

Asbury, New Jersey 08802

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

Příloha D



Product Data Sheet
2012

General Product Description

	Min	Max	Target
%Carbon (LOI)	97	100	<input type="checkbox"/>
%+50 Mesh (300 Micron)	0	2	<input type="checkbox"/>
%-325 Mesh (44 Micron)	0	6	<input type="checkbox"/>

Type: Sri Lankan

Typical Analysis

(U.S. Standard Test Sieves)

%Carbon (LOI)	98.76
%+50 Mesh (300 Micron)	0.01
%+60 Mesh (250 Micron)	0.04
%+80 Mesh (180 Micron)	15.55
%+100 Mesh (150 Micron)	18.49
%+140 Mesh (106 Micron)	36
%+200 Mesh (75 Micron)	25.96
%+325 Mesh (44 Micron)	2.06
%-325 Mesh (44 Micron)	1.89

Test Methods

%Carbon	E4-1
Sieve Analysis	E2-1

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

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

Revision Level: Revision 2

Revision Date: 10/3/2011

Asbury Graphite Mills, Inc.

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

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

Příloha E



Graphite Týn, spol. s r. o.

Písecká 417
375 01 Týn nad Vltavou
tel: +420 385 109 210
fax: +420 385 109 213
www.gk-graphite.cz



Přírodní grafit CR 5 995

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

Obsah uhlíku (L-03-00)	min. 99,5 %
Popel (L-02-00)	< 0,5 %
Vlhkost (L-01-00)	< 0,4 %

Laserová analýza (L-12-00) d_{50} 5,5 – 7,0 μm

BALENÍ

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

Po dohodě se zákazníkem je možné i jiné balení.

ZNAČENÍ

Jméno produktu a výrobní šarže.

Graphite Týn, spol. s r. o.
Písecká 417
375 01 Týn nad Vltavou
IČO: 25182340
VOR: Obchodní rejstřík ČB
Oddíl C, vložka 8253



Zpracoval: Bromová Hana
Datum změny: 18.02.2011
Změna číslo: 0

Příloha F

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Lithium titanate, spinel nanopowder, 99%

Product Number:

702277

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

CAS Number:

12031-95-7

Formula:

$\text{Li}_4\text{O}_{12}\text{Ti}_5$

Formula Weight:

459.09 g/mol

TEST

Specification

Appearance (Color)

White to Off-White

Appearance (Form)

Powder

X-Ray Diffraction

Conforms to Structure

Specific Surface Area (BET)

Specific Surface Area (BET), m^2/g

Particle Size

$\leq 200.0 \text{ nm}$

XRF Analysis

$\geq 99 \%$

XRF Analysis Metals Basis Excluding Lithium

Specification: PRD.0.ZQ5.10000038169

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Životopis – Curriculum vitae

Osobní údaje

Jméno a příjmení: Jiří Libich
Datum narození: 31.3.1986
Bydliště: Ostrov u Macoch 15, 67914
E-mail: xlibic00@feec.vutbr.cz
Mob. Tel.: +420 774834072

Vzdělání

2011 – současnost VUT v Brně, doktorské studium obor Mikroelektronika a technologie
2009 – 2011 VUT v Brně, magisterské studium obor Mikroelektronika
2006 – 2009 VUT v Brně, bakalářské studium obor Mikroelektronika a technologie
2004 – 2006 SoŠ, SoU a U Blansko, Bezručova 33, obor Elektrotechnika
2001 – 2004 SoŠ, SoU a U Blansko, Bezručova 33, obor Slaboproud

Kvalifikace

Ing. v oboru Mikroelektronika (červen 2011)
Bc. v oboru Mikroelektronika a technologie (červen 2009)

Znalosti

Jazyky: Angličtina – Středně pokročilý
Ruština – Začátečník
Němčina – Začátečník
PC: Microsoft Office, Outlook, Excel, SharePoint, SAP, LabVIEW™
Řidičský průkaz: A, B

Praxe

2013 – současnost Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: junior researcher
2012 – současnost Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně, pozice: technicko hospodářský pracovník
2012 – současnost Tyco Fire Protection člen koncernu Tyco, pozice: test inženýr
2011 – současnost Účast na mezinárodních konferencích a specializovaných seminářích, publikace v impaktovaných časopisech

Zahraniční stáže

28.4.2015 – 12.5.2015 Studijní stáž – Univesità Degli Studi Di Palermo, Palermo, Italy
8.11.2014 – 9.12.2014 Studijní stáž – National University of La Plata, Argentina.
7.5.2014 – 14.5.2014 Pracovní stáž – Institute INL Nanotechnology, Braga, Portugal
6.4.2014 – 14.4.2014 Studijní stáž – Univesity of Padova, Padova, Italy
19.6.2013 – 2.7.2013 Pracovní stáž – Institue ICIN2, Barcelona, Spain

Zájmy

Studium, Příroda, Myslivost, Sportovní aktivity