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

ELEKTRODOVÉ HMOTY PRO ZÁPORNÉ ELEKTRODY LITHIUM-IONTOVÝCH AKUMULÁTORU

NEGATIVE ELECTRODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE MILAN ŠIKUDA
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Ing. JIŘÍ LIBICH
SUPERVISOR

BRNO 2013

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student:	Milan Šikuda	***ID:***	133142
Ročník:	3	***Akademický rok:***	2012/2013

NÁZEV TÉMATU:

Elektrodové hmoty pro záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se se základními vlastnostmi a charakteristikami lithium-iontových akumulátorů. Prostudujte aktuální trendy ve vývoji elektrodových hmot pro lithium-iontové akumulátory se zaměřením na zápornou elektrodu, dále se seznamte se základními technikami a nástroji pro provádění elektrochemických měření. Připravte záporné hmoty pro lithium-iontové články na bázi uhlíku spolu s přídavkem křemíku a karbidu křemíku. Vzorky proměřte a získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:
Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 11.2.2013 ***Termín odevzdání:*** 6.6.2013

Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich
Konzultanti bakalářské práce:

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

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

Abstrakt

Tato práce se zabývá studiem základních funkčních principů článků. Zaměřuje se především na uhlíkaté materiály, které jsou základem záporných elektrodových hmot lithium-iontových akumulátorů. Cílem této práce je pochopit princip lithium-iontového akumulátoru, získat přehled o současně nejrozšířenějších materiálech používaných pro záporné elektrodové hmoty spolu měřením jejich charakteristik. Dále pak porovnat charakteristiky uhlíkových materiálů s alternativními materiály pro záporné elektrody na bázi křemíku. První část se zaměřuje na princip funkčnosti lithium-iontových akumulátorů spolu s popisem měřících galvanostatických a potenciometrických metod. Praktická část se zabývá přípravou a měřením charakteristik záporných elektrodových hmot.

Abstract

This theses deal with a study of basic functional principles of cells. It is focused on carbon materials, which are the basic for negative electrode masses of lithium-ion accumulators. The aim of this work is understanding principle lithium-ion accumulator, get an overview about the most widespread materials currently using for negative electrode materials with measuring their characteristics. Then compare characteristics of carbon materials with alternatives materials for negative electrode on the base of silicon. First part of the work is devoted of principle functionality lithium-ion accumulators together with description of galvanostatics and potentiostatics measuring methods. Practical part deals with preparation and measuring negative electrode masses characteristics.

Klíčová slova

Lithium-iont, Záporná elektroda, LiC_6, Grafit, SEI, Akumulátor, Karbid křemíku

Keywords

Lithium-iont, Negative electrode, LiC_6, Graphite, SEI, Accumulator, Silicon Carbide

Bibliografická citace

Šikuda, M. *Elektrodové hmoty pro záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma **„Elektrodové hmoty pro záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů“** vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením tohoto projektu jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 6. června 2013 .....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Libichovi, za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu a Ing. Tomášovi Kazdovi za užitečné rady při řešení technických problémů.

V Brně dne 6. června 2013 .....

podpis autora

Obsah

1. Úvod 6
2. Princip činnosti a složení článku 7
3. Chemické reakce 9
4. Uhlík jako materiál pro zápornou elektrodu 11
4.1. Uhlíkové materiály 11
4.2. Uhlíkové nanotrubice 12
4.3. Grafit 13
4.3.1. Přírodní grafit 13
4.3.2. Syntetický grafit 14
4.3.3. Expandovaný grafit 16
4.4. Křemíkové materiály 17
4.5. Karbid křemíku 18
5. SEI 22
6. Zařízení a metody pro měření elektrolytických článků 24
6.1. Měřící zařízení 24
6.1.1. Galvanostat 24
6.1.2. Potenciostat 24
6.2. Měřící techniky 25
6.2.1. CV (cyclic voltammetry) 25
6.2.2. OCV (Open circuit voltage) 26
7. Vlastní měření 27
7.1. Používané materiály a přístroje pro měření 27
7.1.1. Pojivo 27
7.1.2. Rozpouštědlo pro PVDF 27
7.1.3. Elektrolyt 27
7.1.4. Přístroj VMP-300 28
7.2. Postup práce 28
7.2.1. Příprava směsi 28
7.3. Výsledky měření 30
8. Závěr 41
9. Reference 42

1. Úvod

Existuje veliké množství druhů akumulátorů, které mají své specifické vlastnosti a používají se v různých směrech a odvětvích. Nejznámější sekundární články jsou NiCd, NiMH a Li-ion. Nejpoužívanější jsou právě Li-ion z důvodu veliké energetické kapacity, vysokého počtu nabíjení, časové stálosti a nízké hmotnosti jako naznačuje Tabulka 1. Začátkem dvacátého století se poprvé začalo pracovat na vývoji lithiových baterií, avšak až v sedmdesátých letech byly poprvé nenabíjitelné baterie komerčně dostupné. Problémy s vnitřní nestabilitou lithia během nabíjení byly vyřešeny v roce 1991 a společnost Sony jako první uvedla na trh nabíjitelné baterie. V současnosti vlivem rychlého rozvoje průmyslu rostou požadavky na mnohem větší kapacitu a dlouhou životnost baterií spolu s jejich spolehlivostí a bezpečností. Moje práce je zaměřená právě na zápornou elektrodu, tedy záporné elektrodové hmoty. Uhlík, jako současný materiál už není postačující a proto se hledají náhrady ve formě jiných materiálů nebo kombinace uhlíku s jinými materiály.

Vývoj baterií je v současnosti ve velké míře zaměřený hlavně pro přenosná elektrotechnická zařízení a pro automobily. Ropné zásoby nejsou neomezené, proto se hledají možnosti, jako pohánět auta a baterie se zdají být jako dobré řešení, které nahradí ropu. Některé současné elektromobily ujedou více jako 500 km na jedno nabití, hlavním problémem je však doba nabíjení, která trvá přibližně půl hodiny rychlonabíječkou. K výhodám oproti fosilním palivům patří nulové emise oxidu uhličitého, při dobíjení článku energií získané z ekologických zdrojů jako jsou fotovoltaické články nebo vodné elektrárny.

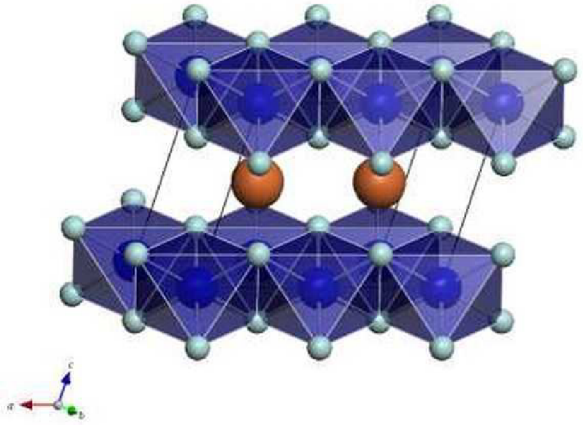
Asi tak před rokem jsme kupovali nové auto a úvaha padla i na elektromobil. Kvůli již zmíněným nevýhodám elektromobilu jsme se rozhodli pro tradiční vůz. Od té doby jsem se začal více zajímat o baterie a doufám, že tato práce prohloubí mé vědomosti.

Tabulka 1: Základní charakteristiky různých druhů akumulátorů

Parametr/typ	NiCd	NiMH	Li-ion
Jmen. Napětí [V]	1,2	1,2	3,6-3,7
Hustota energie [Wh/kg]	40	90	90-120
Samovybíjení [%/měsíc]	20	30	8
Počet nabíjecích cyklů	~1000	~500	~1500
Doba nabíjení [min]	15-30	30-60	120-180

2. Princip činnosti a složení článku

Li-ion baterie se skládají z článků, tyto články mají elektrody tvořeny z materiálů, které obsahují interkalační sloučeniny lithia jako pozitivní a negativní materiály. Tyto baterie jsou galvanickým článkem. Galvanický článek je druh elektrického zdroje, jehož energie je odebíraná z elektrochemické reakce probíhající uvnitř článku, na jeho elektrodách vzniká rozdíl potenciálů daný mezi chemickými reakcemi mezi elektrodou a elektrolytem, který je zdrojem elektromotorického napětí. Sestává se ze dvou chemických fází oddělených tzv. solným můstkem nebo porézní deskou. Ionty lithia se přemisťují mezi kladnou a zápornou elektrodou při nabíjení a vybíjení. Jako katoda se používá oxid kovu s vrstevnatou strukturou, jako je lithium kobalt oxid ($LiCoO_2$) nebo tunelovou strukturou, jako je lithium mangan oxid ($LiMnO_4$). Materiály pro výrobu katody musí být schopné pojmout veliké množství lithia, musí docházet jen k velmi malým strukturálním změnám, což umožní velký počet nabíjecích cyklů a vysokou energetickou účinnost. [4]



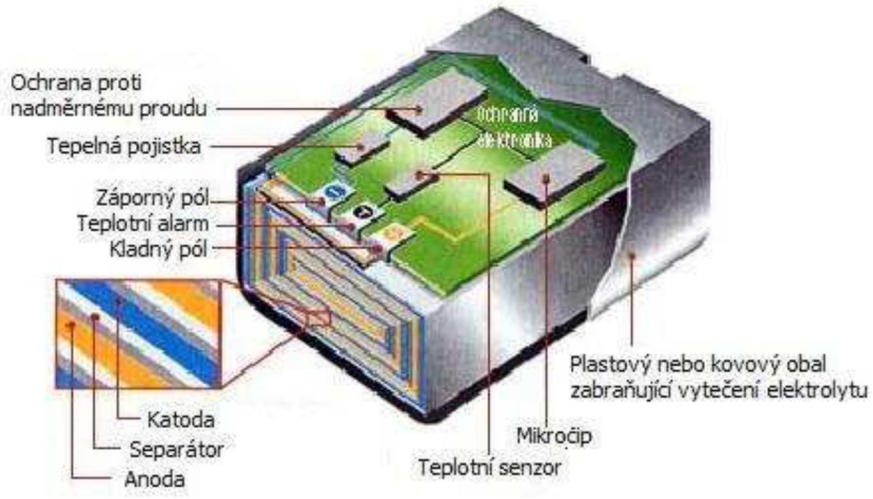
Obrázek 1: Kladná elektroda $LiCoO_2$. [7]

Anoda se skládá z grafitu. Nejdříve se jako materiál pro zápornou elektrodu využívalo kovové lithium, protože je velmi reaktivní a žádný jiný prvek nedosahuje tak vysokého záporného napětí. Veliký problém, kvůli kterému se kovové lithium přestalo používat je, že silně reaguje na vzduchu a začne hořet. Dnes se používá pouze v primárních článcích. Po přijetí lithia do grafitu vznikne sloučenina LiC_6. Jedná se o nestachiometrickú sloučeninu, to znamená, že nemá pevný poměr lithných kationů ke grafitu. Požadované charakteristiky na materiál jsou vysoká reversibilní kapacita, malá ireversibilní kapacita, energie vztažená na jednotku hmotnosti hmoty, veliké množství cyklů, dlouhá životnost, bezpečnost, nízká cena. [8]

Složkou, která vyplňuje prostor mezi anodou a katodou je elektrolyt. Elektrolyt (iontový vodič ale elektronový izolátor) odděluje dvě elektrody a poskytuje médium pro přenos náboje vevnitř baterie mezi katodou a anodou. Elektrolyt je typicky aprotické organické rozpouštědlo obsahující rozpuštěnou sůl lithia například $LiPF_6$ ve směsi EC (etylén karbonát) a DMC (dimetyl karbonát).

Tyto materiály jsou drženy kovovou fólií, která slouží jako proudový kolektor, dále pojivem, typicky polyvinylidem fluoridem (PVDF) nebo kopolymerem polyvinyliden-

hexafluroropropylenem fluoridem (PVDF-FP) a vodivým ředidlem, typicky černé uhlí nebo grafit s vekou povrchovou plochou. Kladné a záporné elektrody jsou elektricky izolovány mikroporézní polyetylenovou nebo polypropylenovou separátorovou vrstvou v bateriích, které pracují s kapalným elektrolytem, vrstvou gelpolymer elektrolytu v gel-polymerových bateriích nebo vrstvou tuhého elektrolytu v pevných bateriích. Od komerčního představení Li--ion baterií firmou SONY v roce 1990 byla představená široká paleta variant. Jeden typ gel-polymerových baterií využívá stejných materiálů jako baterie, které používají kapalné elektrolyty, ale v jiné konstrukci, jenž umožňuje vyrobit články tenčí. Gel-polymerové baterie, označované na trhu též jako polymerové Li-ion baterie, jsou výrobky, kde mikroporézní separátorová vrstva používána v tradičních bateriích je nahrazena vrstvou PVDF-HFP (Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropene), nebo jiným polymerem. Tato vrstva je impregnována kapalným elektrolytem a pevný proudový kolektor ve formě fólie je obvykle nahrazen otevřeným kolektorem ve formě kovové mřížky. U gel-polymerových článků jsou kladné, separátorové a záporné vrstvy vázané polymerem, typicky PVDF-HFP a mohou být na sebe laminovány do formy monolitického zařízení. Navzdory těmto rozdílům může být aktivní chemický článek identický ve válcových nebo hranolových Li-ion bateriích. [4]



Obrázek 2: Průřez lithium-ion akumulátoru. [4]

3. Chemické reakce

Na velikém rozvoji elektrochemie se v 19. století zasloužil Michael Faraday, který napsal dva základní zákony elektrolýzy. První Faradayův zákon: Hmotnost m látky vyloučené nebo chemicky přeměněné na elektrodě účinkem elektrického proudu I je úměrná elektrickému náboji Q, který prošel elektrolytem.

Matematické vyjádření 1. Faradayova zákona:

$$m = A * Q \qquad m = \text{hmotnost [kg]} \tag{1}$$

kde konstanta úměrnosti A je tzv. elektrochemický ekvivalent.

Druhý Faradayův zákon: Hmotnosti rozličných látek vyloučených nebo chemicky přeměněných na elektrodách stejným nábojem Q jsou v poměru jejich elektrochemických ekvivalentů.

Matematické vyjádření 2. Faradayova zákona:

$$A = \frac{M}{z * F} \qquad A = \text{konstanta úměrnosti [-]} \tag{2}$$

kde M je molární hmotnost, z je počet elektronů, F je Faradayova konstanta. [12]

Probíhající chemická reakce v článku je známa jako oxidačně-redoxní reakce. Je to druh chemické reakce, při které nastává oxidace jedné a zároveň redukce druhé látky. Dochází při tom k odevzdávání a přijímání valenčních elektronů, přičemž nemusí vždy vznikat ionty. K oxidaci dochází při přijímání elektronů na záporné elektrodě a k redukci, při odevzdávání elektronů na kladné elektrodě.

Základní zjednodušená chemická reakce:

$$Li_{\frac{1}{2}}CoO_2 + Li_{\frac{1}{2}}C_6 \leftrightarrow C_6 + LiCoO_2 \tag{3}$$

Při vybíjení:

Kladná elektroda (katoda) redukční reakce

$$CoO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiCoO_2 \tag{4}$$

Záporná elektroda (anoda) oxidační reakce:

$$LiC_6 \rightarrow Li^+ + C_6 + e^- \tag{5}$$

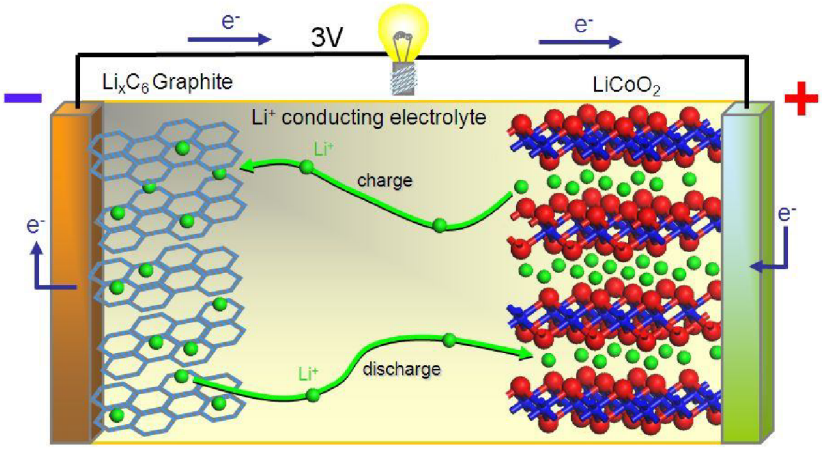
Při nabíjení:

Kladná elektroda (katoda) oxidační redukce:

$$LiCoO_2 \rightarrow CoO_2 + Li^+ + e^- \tag{6}$$

Záporná elektroda (anoda) redukční reakce:

$$Li^+ + C_6 + e^- \rightarrow LiC_6 \tag{7}$$

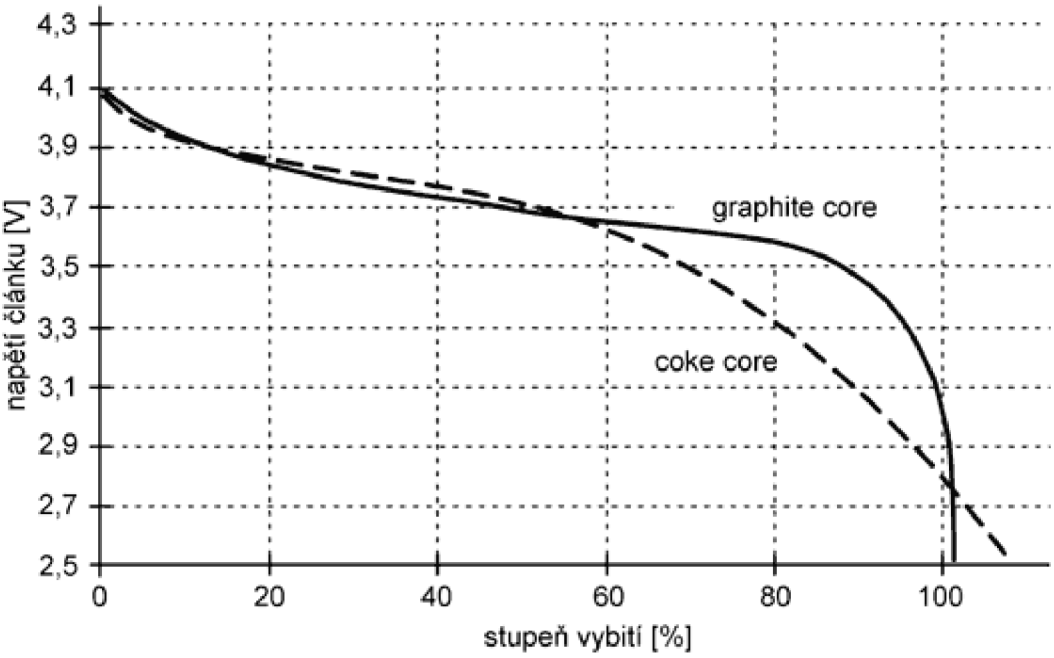


Obrázek 3: Tok iontů v lithium-iontových akumulátorech. [7]

Obě elektrody jsou tvořeny interkalačními sloučeninami. Jsou to látky krystalové struktury obsahující prostory obklopené výhradně atomy nebo ionty téže elektronegativity a náboje. Jsou-li tyto prostory dostatečně veliké, mohou přijímat atomy cizích sloučenin. Záporná elektroda je tvořená vrstevnatými sloučeninami, metoda přípravy je nízkoteplotní interkalace alkalických kovů z hostitele a činidel odštěpujících alkalické kovy. Kladná elektroda je tvořená sloučeninami s vrstevnatou strukturou ale i s tunelovou strukturou, která se připravuje elektrochemickou interkalací do elektronicky vodivých hostitelů, přičemž host se tvoří redukcí nebo oxidací iontové složky elektrolytu.

4. Uhlík jako materiál pro zápornou elektrodu

Prvním používaným materiálem pro výrobu záporné elektrody bylo kovové lithium zejména pro jeho vysokou kapacitu (3860A.h/g). Tyto články byly neúspěšné, neboť články byly chemicky nestabilní a snadno explodovaly. Kovové lithium bylo nahrazeno kysličníkem lithia a kobaltu, avšak ne nadlouho. Po objevení interkalační schopnosti uhlíku v roce 1955 se uhlík používá jako základní materiál pro výrobu záporných elektrod. Dnes se můžeme setkat se dvěma možnostmi provedení elektrody. V obou případech je to uhlík, v prvmímm jako mikrokrystalická forma uhlíku, v druhém ve formě grafitu. Tyto akumulátory se liší tvarem vybíjecí křivky (obr. 3), nabíjecím napětím a napětím, při kterém je třeba ukončit vybíjení. Pro úplnost je třeba uvést, že se vyrábějí i akumulátory s grafitovou anodou, které mají díky upravené technologii výroby nabíjecí napětí 4,2 V a vybíjecí 2,5 V. [3]

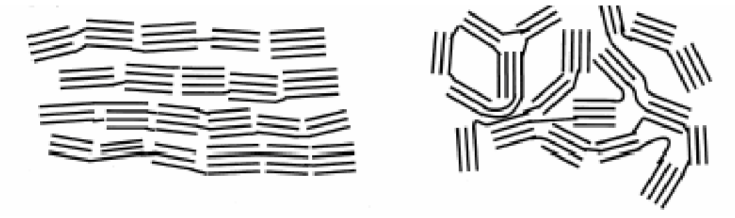


Obrázek 4: Typická vybíjecí křivka akumulátoru Li-ion. [3]

4.1. Uhlíkové materiály

Mezi používané materiály pro anodu patří měkký a tvrdý uhlík. Jsou tvořeny z grafénových vrstev. Měkký uhlík se dá přeměnit na grafit při teplotě nad 2000 °C, zatímco tvrdý uhlík není možné grafitizovat ani při teplotách nad 3000 °C. [1]

Měkký uhlík je vyrobený z přírodních prekurzorů, které se roztápějí před-tím, než budou pyrolyzovány. Dá se připravit například z ropy nebo uhlí. Vrstvy jsou úhledně uspořádány, avšak je mezi nimi méně prostoru jako v případě tvrdého. Tvrdý uhlík je vyrobený z přírodních prekurzorů, které jsou před pyrolýzou tuhé. Tvrdý uhlík se vyrábí z rostlinných vláken nebo různých druhů pryskyřic.[8] Vrstvy jsou makroskopicky izotropní a nekrystalické.

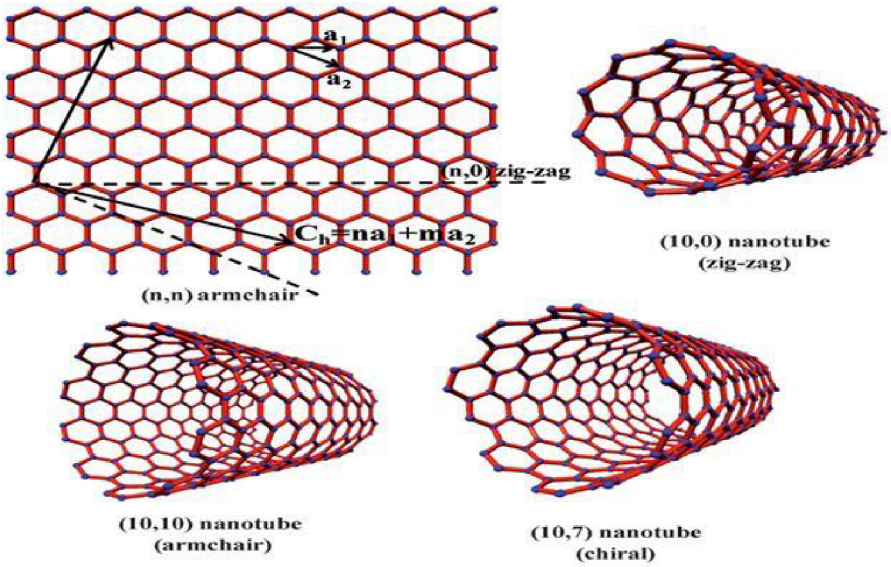


Obrázek 5: Vlevo měkký a vpravo tvrdý uhlík. [1]

Ideální materiál by měl mít co největší kapacitu a žádné kapacitní ztráty. MCMB (Mesocarbon Microbead) uhlíky nabízí dobrou kapacitu, 300 mAh/g, a jejich ztrátová kapacita je 20mAh/g. Levnější grafitové materiály nabízejí vyšší kapacitu, 350mAh/g, ale mají větší ztrátovou kapacitu, 50 mAh/g, a většinou mají menší hustotu energie než MCMB uhlíky. Teoretická specifická kapacita grafitu (C_6) je 372 mAh/g. Tvrdé uhlíkové materiály nabízejí vyšší kapacitu, větší jak 1000 mAh/g, ale nebyly moc přijaty, protože mají větší ztrátovou kapacitu a nižší napětí, 1V vs. lithium, než grafitové materiály. Tvrdé uhlíky jsou velice chaotické. [4]

4.2. Uhlíkové nanotrubice

Nanomateriály jsou struktury, které mají nejméně jeden rozměr v rozmezí 1-100 nm. Rozměr je prioritní faktor, hraje rozhodující úlohu v určování vlastností, například směr, ve kterém se elektrony vzájemně liší - v žádném, jednom, dvou nebo třech rozměrech. Uhlíkové nanotrubice (Carbon nanotube *CNT*) patří do třídy jedno-rozměrových materiálů. CNT má jako grafit sp^2 hybridizaci. Strukturu CNT dostaneme srolováním grafénu (jednoatomární grafitová rovina) do tvaru válce. V závislosti od toho ako je zrolovaná grafitová rovina dělíme CNT na tři typy: armchair, zigzag a chiral. [6]



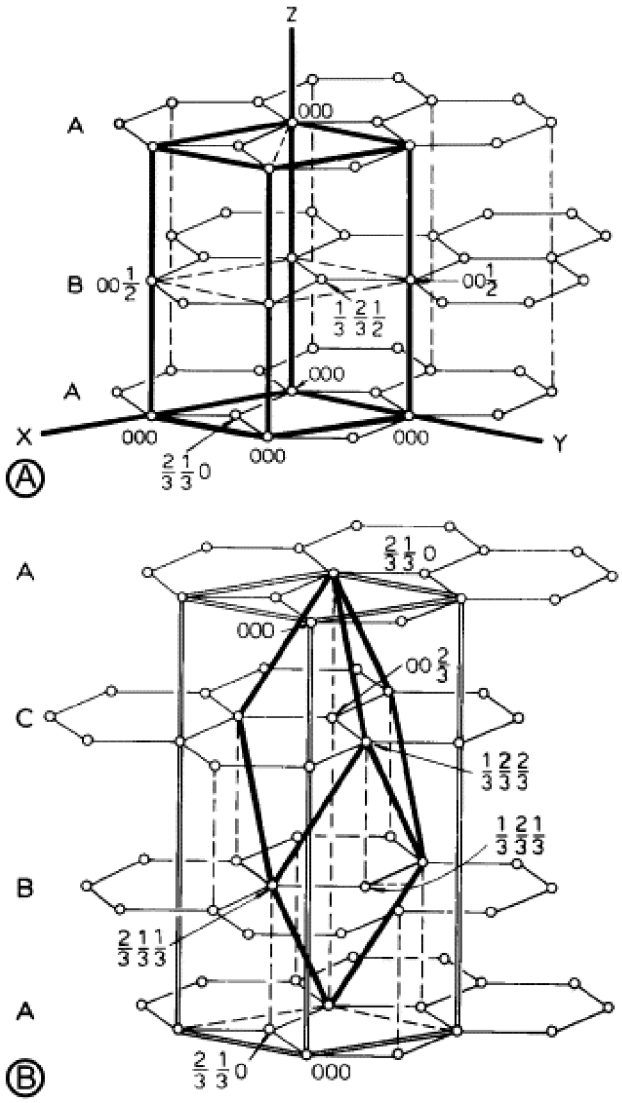
Obrázek 6: Typy uhlíkových nanotrubic. [6]

CNT můžou zabezpečit kovový, polovodičový a supravodičový elektronový transport, protože dutá struktura je schopná ukládat molekuly a má největší modul pružnosti z materiálů, který jsou již znány.

4.3. Grafit

4.3.1. Přírodní grafit

Grafit je krystalická polymorfní forma uhlíku. V uhlíkovém atomu má uspořádání $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$. Struktura grafitu pozůstává ze šesti uhlíků v kruhu, přičemž každý uhlík má tři sousední na vrcholech rovnostranného trojúhelníku. Úhel, který svírají uhlíky mezi sebou je 120° a vytvářejí pravidelný šestiúhelník. Jednotlivé vrstvy C_6 drží mezi sebou pomocí van der Walsových sil o energii 0,2 eV/atom. Grafit se muže skládat z hexagonálních nebo z tzv. Rhombohedral mříží. Mříž Rhombohedral je nestabilní a při teplotách nad 2000 °C se mění na hexagoniální.[9] Vzdálenost mezi C_6 uvnitř vrstvy je 141,5 pm a vzdálenost mezi vrstvami je kolem 335 pm.



Obrázek 7: (A) Hexagonální mříž uhlíku (B) Rhombohedral mříž uhlíku. [9]

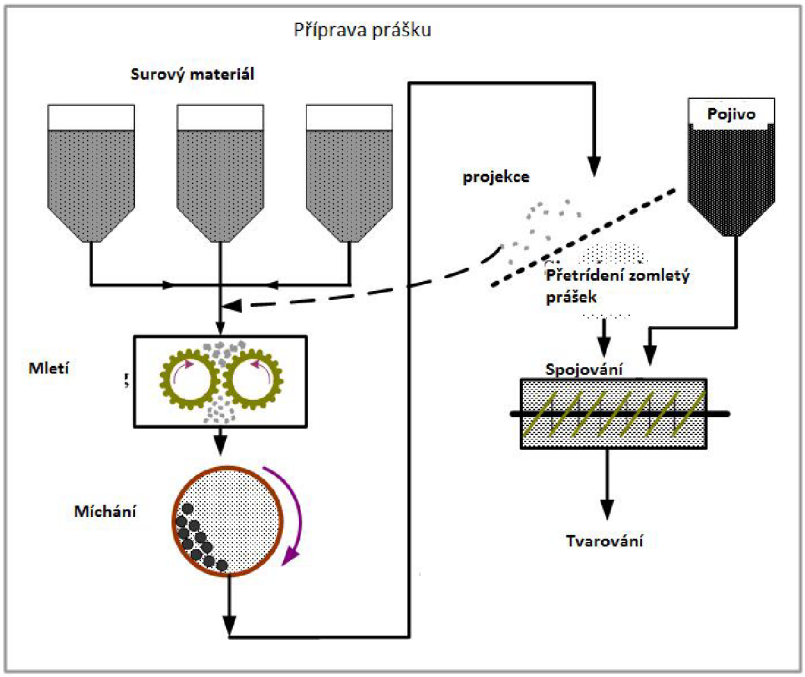
Tyto popsané struktury popisují ideální uspořádání grafitu, ale přírodní grafit se vyskytuje v neideální formě, v rozličných variacích. Tyto formy ukazují různé struktury grafitizace uhlíku obsaženého v uhlíkových látkách nebo v organických hmotách. Nazývají se semi-grafity, meta-antracity, antracity, podle obsahu C a H a stupně uspořádaní mřížkové struktury. Vlastnosti a morfologie grafitu odrážejí jeho vysoko anizotropní struktury. Grafitové krystaly vykazují extrémní jemnost a pružnost. Teplota tání je kolem 3700 °C.

Grafit se vyskytuje v různých morfologických formách. Může být rovný, vláknitý a kulatý. Grafitové křišťály je možné rozdělit do několika skupin v závislosti na barvě, lesku, štěpení, velikosti, návyku, a též způsobu vzniku. Velké křišťály jsou ve tvaru hexagonální vločky nebo desky. Jsou stříbřené se silně kovovým leskem. Jednotlivé křišťály dosahují velikost až několika mm. Mikroskopické křišťály jsou ve velikosti 0,1 – 1 mm a mají kovový lesk. [9]

Obrázek 8: Přírodní grafit. [1]

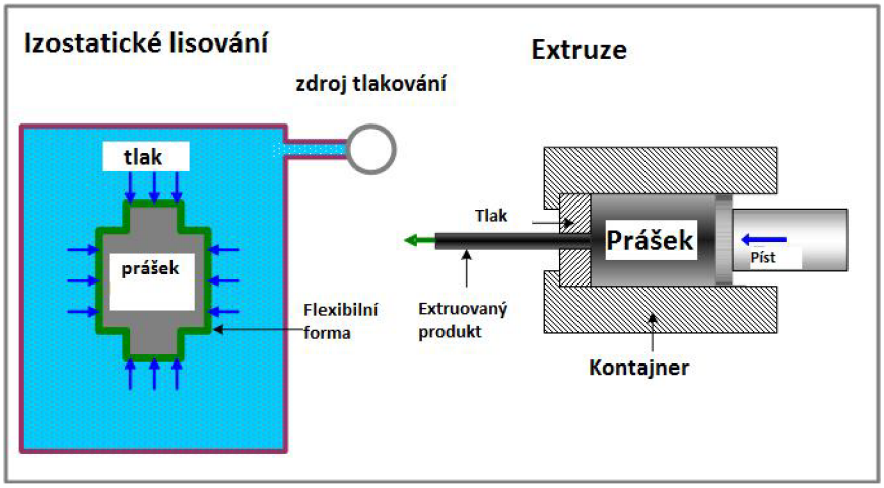
4.3.2. Syntetický grafit

Přírodní grafit, ropný koks, černé uhlí a saze, jsou rozmělněny v drtičích a mlýnech na velice jemný prášek. Následně je tento prášek míchán s pojivem. Jako pojivo se využívají dehtová smola, ropná smola nebo epoxidová pryskyřice.



Obrázek 9: Příprava grafitového prášku. [10]

Takto připravený prášek smíchaný s pojivem může být zhutněn třemi způsoby. Pomocí studeného izostatického lisování je prášek zhutněn při pokojové teplotě a tlaku působícím z několika směrů přes kapalné medium obklopující část. Druhou metodou je extruze čili vytlačování. Extruze je metoda tvarovaní práškové směsi přes tlakový otvor. Výsledkem jsou dlouhé tyče, které se rozřezávají na požadovanou velikost. Extruzované grafitové materiály jsou izotropní. Další možností výroby je lisování. Jedná se o metodu, při které je na prášek umístěný mezi dvěma písty vyvíjen jednoosý tlak.



Obrázek 10: Metoda izostatického lisování a extruze. [10]

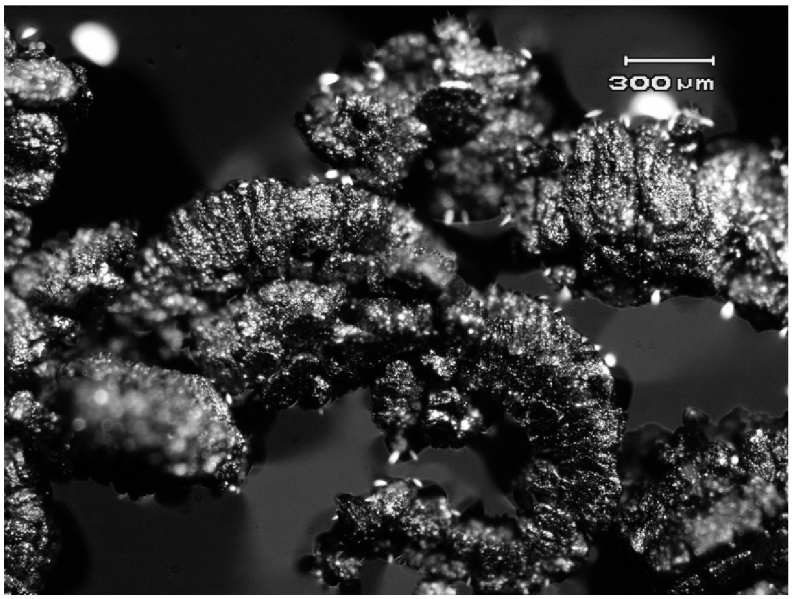
Zpevněné části jsou tepelně ošetřené v zapékací peci při 1000 – 1200 °C bez přítomnosti vzduchu. Proces pečení, nazývaný karbonizace, vyústí do tepelného rozkladu (pyrolýza) pojiva do elementárního uhlíku a těkavých složek. Uhlík vytvořený pomocí karbonizace na sebe váže částice prachu. Objem pojiva je větší než objem uhlíku co vyústí do pórovitosti materiálu, kterou určuje množství pojiva.

Posledním krokem je grafitizace. V této fázi jsou natvarované a pečené materiály opět vystaveny bez přítomnosti kyslíku extrémně vysoké teplotě 2500 – 3000 °C. Při této vysoké teplotě dochází ke krystalizaci z amorfních prekurzorů uhlíku, který se transformuje na krystalickou formu grafitu. Během tohoto procesu je grafit také očištěn od zbytku pojiva, plynu, oxidů síry a jiných nečistot. Jeho čistota dosahuje až 99,5 %. [10]

4.3.3. Expandovaný grafit

Expandovaný grafit (dále EG) se vyrábí ponořením vločky přírodního grafitu do lázně kyseliny chromové, pak koncentrované kyseliny sírové, která nutí oddělovat krystalovou mřížku roviny od sebe, čímž se rozšiřuje grafit. Následně se vysušuje při 100 °C po dobu dvou hodin. Poté je vypalován při 950°C. [11]

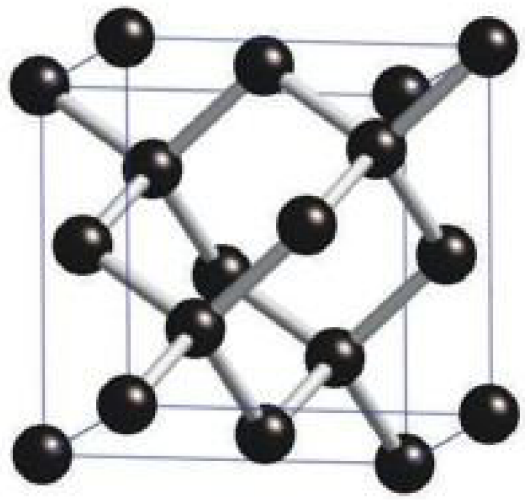
EG obsahují mnoho pórů v rozsahu od 2 nm do 10 nm. EG mají dobré vztahy k organickým sloučeninám a polymerům, kvůli vlastnostem pórů, funkčních kyselin a OH skupin. Proto EG může absorbovat monomery, iniciátory a polymery mající za následek vodivé grafitové nanosloučeniny. Expandované grafitové červy mohou být stlačovány do listů, umožňující vyrábět flexibilní fólie měnící se tloušťky a hustoty. Grafit je možné použít v různých odvětvích jako těsnící materiál pro průmyslové aplikace. Jeho vlastnostmi jsou stlačitelnost, přizpůsobivost, chemická netečnost a výborná tepelná vodivost. Pro aplikace v bateriích by spojení grafitových listů bez užití pojiva mohlo snížit výrobní cenu anody, zvýšit rychlost výroby a zjednodušit balení. Výborné tepelné vlastnosti grafitových fólií ve srovnání s materiály ve formě prachu by měly pomoci překonat problémy při vysokých vybíjecích podmínkách, nezbytný požadavek pro vysoké proudové odběry a přepravní aplikace. Expandovaný grafit má reálnou kapacitu okolo 150 mAh/g. [4] Grafitové listy dosahují tloušťky od 100 do 400 nm. Vzdálenost mezi nimi dosahuje několika μm.



Obrázek 11: Expandovaný grafit. [1]

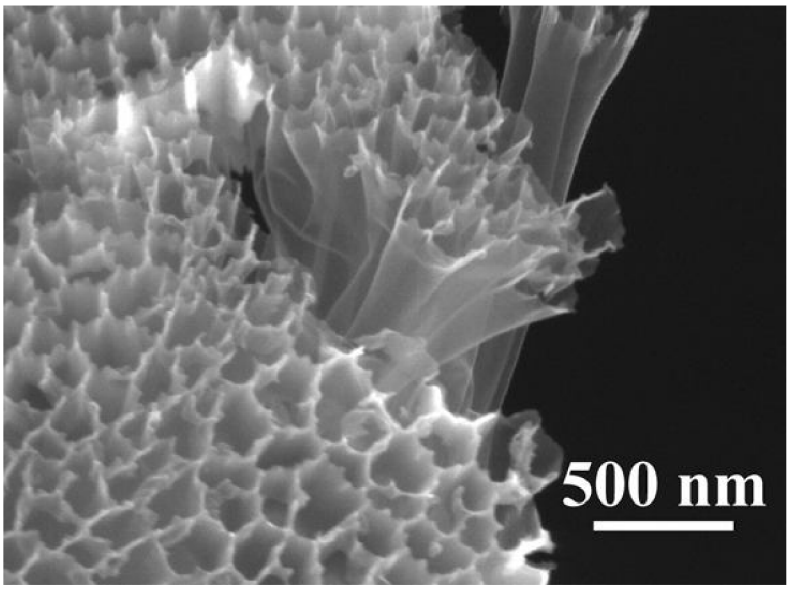
4.4. Křemíkové materiály

Jedná se o prvek s označením Si, který se nachází v periodické tabulce prvků s protonovým číslem 14. V přírodě se vyskytuje v sloučeninách ve formě Si^4, ojediněle ve formě čistého křemíku v sopečných oblastech. Je to druhý nejčastější prvek nacházející se v zemském povrchu s procentuálním zastoupením 26-28 %. Tento prvek je zdravotně nezávadný pro živé organizmy, v lidském těle se nachází přibližně 1g, a to převážně v kostech a cévách. [16]



Obrázek 12: Křemíková mříž

Křemík má více než dvounásobnou atomovou hmotnost oproti nejpoužívanějšímu materiálu uhlíku, ovšem jeho teoretická kapacita dosahuje hodnot 4200 mAh/g. Velikou nevýhodou křemíku je, že při zabudovávání lithných iontů do své struktury dochází ke zvětšování krystalové mříže, a to až do trojnásobku své původní velikosti. Tato velká nevýhoda se dá kompenzovat pomocí různých metod, a tím tento jev potlačit. Přiblížím tři dosud nejčastější metody, snažící se o použití křemíku jako záporné elektrody. Všechny souvisí s vytvořením nanovláken, velice úzkých dlouhých vláken, které by se vyráběly leptáním a při interkalaci by se zvětšovaly podle osy x.



Obrázek 13: Křemíkové nanovlákna [21]

Vyleptaná vlákna se používají nejčastěji jako plné, duté i jako vlákna, která jsou dutá a vevnitř mají uhlík. Právě ta třetí možnost byla vyvinuta a zkoumána společností Pacific Northwest National Laboratory. Zpočátku testování se výsledky vyvíjely skvěle. Kapacita i po 100-násobném cyklu byla několika násobně vyšší a také přítomnost uhlíku způsobovala až 60-násobnou rychlost interkalace lithia do křemíku. Problém nastal, až kdy se pozřelo do mikroskopu. Nanovlákna měly spoustu defektů na povrchu. [22]

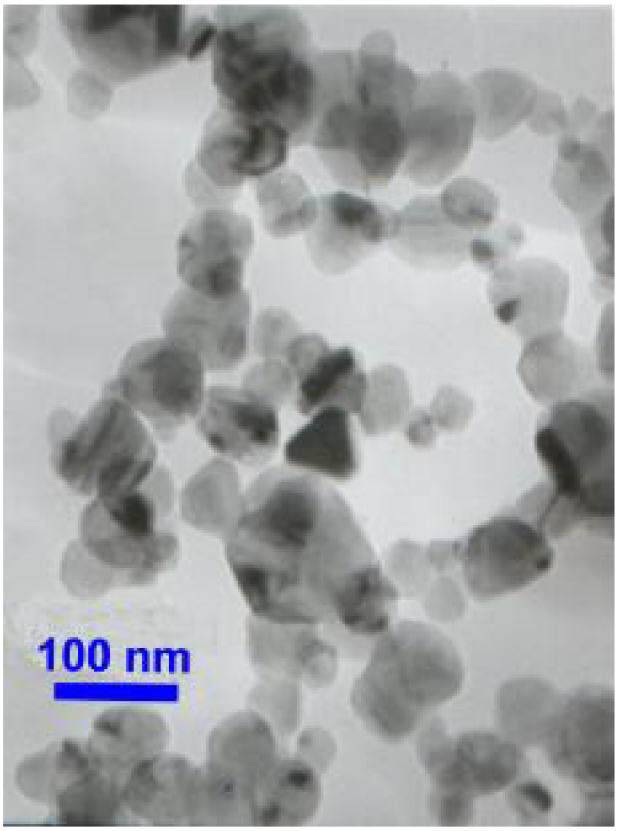
4.5. Karbid křemíku

Materiál, který jako materiál pro zápornou elektrodu není ještě pořádně prozkoumán a jeví se jako možná volba, je Karbid křemíku SiC. Základní vlastnosti jsou:

- Hustota: 3 220 kg/m^3
- Pevnost v tahu: 500 MPa
- Tvrdost: 2 300 – 2 600 Hv
- Teplota tání: 2 152 – 2 500 °C
- Teplotní součinitel roztažnosti: 4 - 4,8 .10^{-6}K^{-1}
- Tepelná vodivost: 90 – 120 W/m.K
- Měrný odpor: 10^7 Ω.m
- Elektrická vodivost: 10^{-7} S.m^{-1}
- Cena: 430 Eur/kg

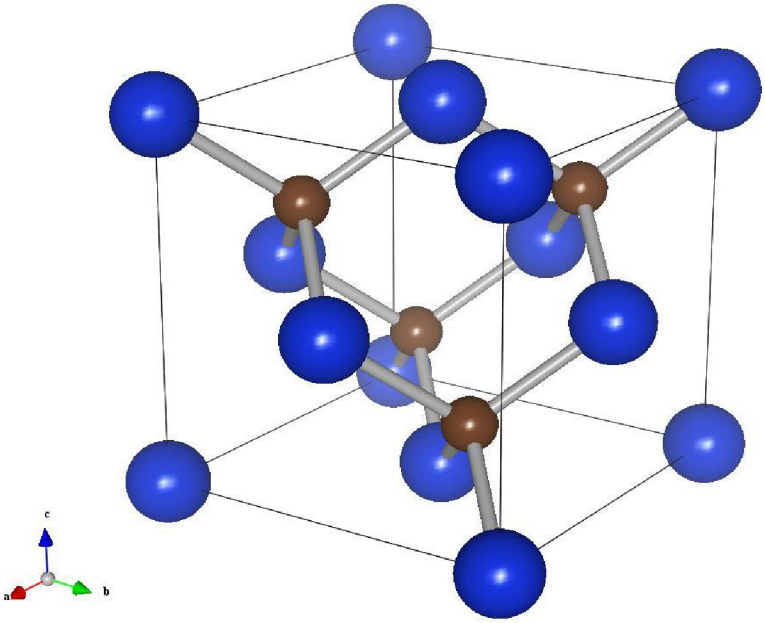
Mezi významné vlastnosti patří dobrá odolnost vůči oxidaci, chemická stálost a vysoká odolnost vůči teplotním změnám díky relativně nízké tepelné roztažnosti a vysoké tepelné vodivosti. Používaní SiC v akumulátorech je poměrně novinka. Tradičně se používá v tepelných zařízeních, stavebnictví a ve vojenské technice. S používáním tohoto materiálu v bateriích se začalo mluvit o dvou variantách karbidu křemíku a to SiC – α, jehož šířka zakázaného pásma je 3,3 eV a SiC – β, jehož šířka zakázaného pásma je 2,3 eV. [17]

Materiál, který budu používat pro měření je SiC – β s 97,5% čistotou o velikostí částic 45-55 nm. Má šedobílou barvu a zrnka mají kulovitý tvar. Kromě SiC obsahuje kyslík (1,25 %), uhlík (0,75 %), křemík a chlór (0,15 %). [18]



Obrázek 14: SiC –β fáze [18]

Karbid křemíku se skládá z mnoha různých krystalových struktur. Tyto struktury výrazně ovlivňují hlavně elektrické a optické vlastnosti materiálu. Hrubé dělení rozděluje struktury do dvou typů a to krychlovou krystalickou strukturu, nazývanou též SiC – β, a jinou než krychlovou krystalickou strukturu, nazývanou SiC – α. U struktur s krychlovou krystalickou strukturou jsou elektrické vlastnosti anizotropní, to znamená, že vlastnosti jsou nezávislé na směru protékajícího elektrického proudu. Základní vlastnosti jsou zobrazeny v Tabulka 2. [19] Pro porovnání s kovy, měď má elektrickou vodivost $17*10^9$ $S.m^{-1}$, ve srovnání s nejčastějšími materiály pro zápornou elektrodu, uhlík má elektrickou vodivostí $60*10^6$ $S.m^{-1}$.



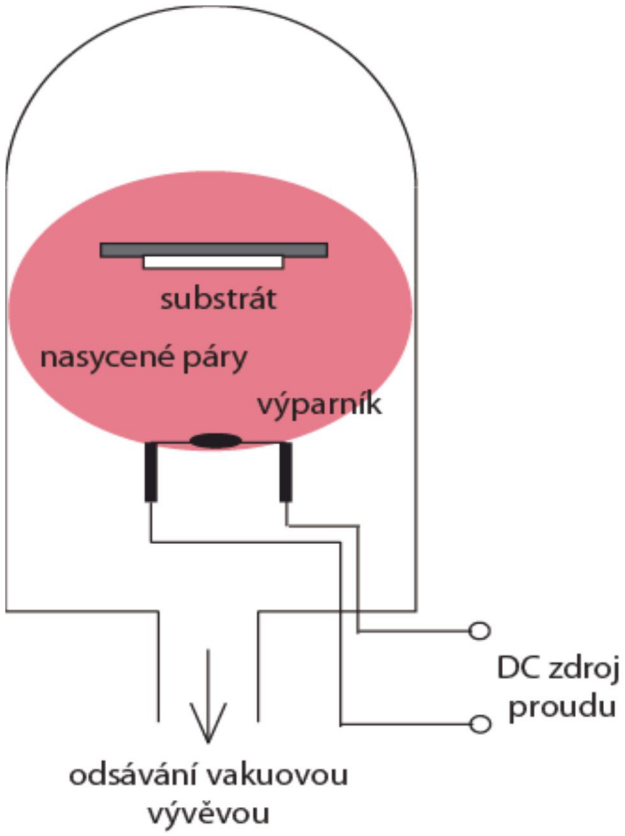
Obrázek 15: Krystalografická struktura SiC -β

Tabulka 2: Elektrické vlastnosti vybraných materiálů [19]

Parametr	Si	GaAs	SiC-β
Šířka zakázaného pásma [eV]	1,1	1,43	2,3
Relativní dielektrická konstanta	11,9	13,1	9,7
Tepelná vodivost [$W.cm^{-1}K^{-1}$]	1,5	0,5	3-5
Pohyblivost elektronů [$cm^2.V^{-1}s^{-1}$]	1200	6500	780
Pohyblivost děr [$cm^2.V^{-1}s^{-1}$]	420	320	40
Nasycená elektronová rychlost [10^7 $cm.s^{-1}$]	1	1,2	2,5
Elektrická vodivost [$S.m^{-1}$]	$25*10^{-4}$	$4*10^3$	10^{-7}

SiC se v přírodě vyskytuje jen ojediněle. První nález tohoto prvku byl zaznamenán v roce 1893 v Arizoně a dostal pojmenování po jeho nálezcovi Moissanite. Po prvních zjištěních základních fyzikálních vlastností bylo jasné, že se jedná o velice perspektivní sloučeninu, která má široké uplatnění v různých odvětvích. Protože karbid křemíku se v přírodě vyskytoval jen ojediněle, bylo nutné ho vyrábět.

Mezi první výrobní procesy výroby patří spojení křemičitého písku a uhlíku v peci Acheson při teplotě mezi 1600-2500 °C. Vzniklý materiál měl různou čistotu v závislosti na vzdálenosti od zdroje tepla. Nebyla to ideální metoda, protože se změnou čistoty se výrazně měnily i elektrické vlastnosti. Další metodou je například Lely proces, pyrolýza a proces chemického napařování. Právě procesem chemického napařovaní (Chemical Vapor Deposition - CVD) byl vyroben materiál, který použiji při mých měřeních. Jedná se o metodu, kde jsou částice nanášeného materiálu uvolňovány zahříváním v uzavřeném systému, kde se při určité teplotě ustálí tlak. Na substrátu je teplota nižší, a proto tam dochází ke kondenzaci. Nevýhodou této metody je vysoká ekonomická náročnost a nízké výtažky, mezi její hlavní výhody patří čistota, homogennost a jemnost.



Obrázek 16: Princip chemického napařování

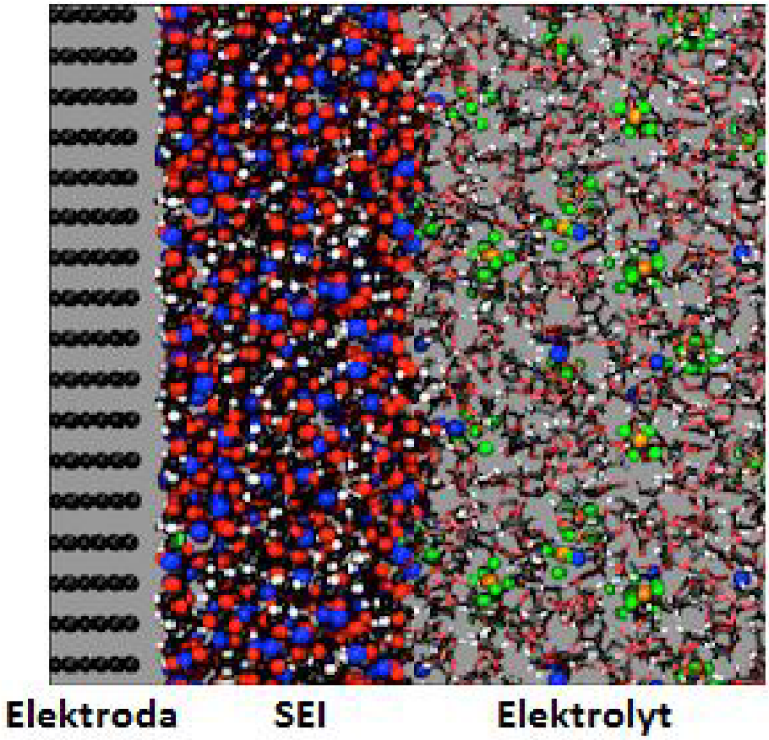
Každý napařovací systém obsahuje vakuovou pumpu. Taktéž obsahuje zdroj energie, který zabezpečí odpaření materiálu určeného na nanesení. Existují víceré různé energetické zdroje, které se liší použitou metodou nanášení:

- Při termální metodě je kovový drát připojený k nahřívanému keramickému naparovači označovanému „loď“. V dutině „lodě“ se vytvoří roztavený kov a odpaří se do oblaku nad zdrojovým materiálem.
- Novou formou termální metody je epitaxe z molekulárních svazků.
- Zdroj je nahřívaný elektronovými paprsky.
- Při odporovém napařování se nanášení vykonává přechodem proudu přes odporový drát nebo fólii s obsahem materiálu na odpaření. [23]

5. SEI

SEI (Solid electrolyte interphase) je iontově vodivá, ale elektronově nevodivá polymerní vrstva. Hraje velice důležitou úlohu v rámci získání co nejvyššího výkonu z li-ion akumulátoru. Elektrolyt silně reaguje s uhlíkovou anodou v čase prvního formování a vytváří se přitom tenká vrstva SEI. Na vytvoření této vrstvy se spotřebuje přibližně 15 % až 45 % kapacity baterie, SEI vrstva je neodmyslitelnou součástí procesu, když buňky absorbují svůj první náboj.

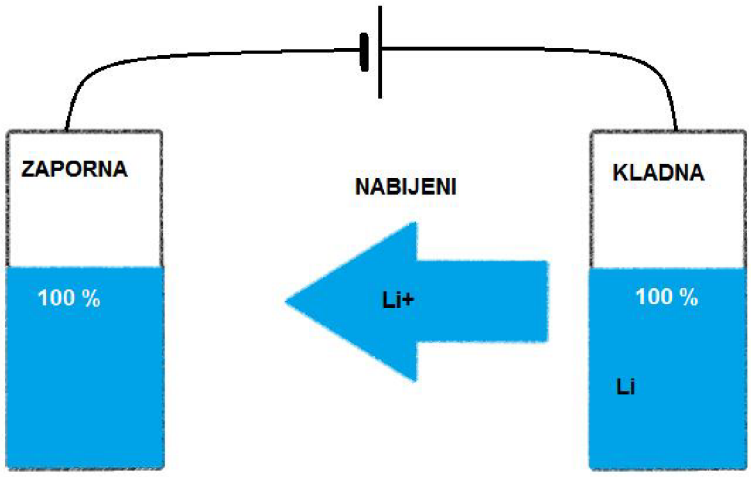
Reakce, kterou vzniká SEI, začíná reakcí cyklických uhličitanů, jako jsou etyl karbonát, propyl karbonát a lithiová sůl. Tyto uhličitany jsou při první elektrochemické reakci akumulátoru používány při tvorbě komplexní membrány na povrchu grafitové anody, složené z organických a anorganických sloučenin na bázi lithia. SEI vrstvy na základě chemického složení mohou být rozděleny do několika skupin včetně Li_2CO_3, LiOH, LIF, Li_2O, R-OCO_2Li, a R-COLi. Polymerní film (SEI) zvyšuje vnitřní impedanci buněk, redukuje možné výkyvy při nabíjení, když se snižuje nebo zvyšuje teplota, určuje celkovou stabilitu a životnost uhlíkové elektrody. Tloušťka není homogenní a zvyšuje se věkem, což má za následek snížení kapacity baterie. [2]



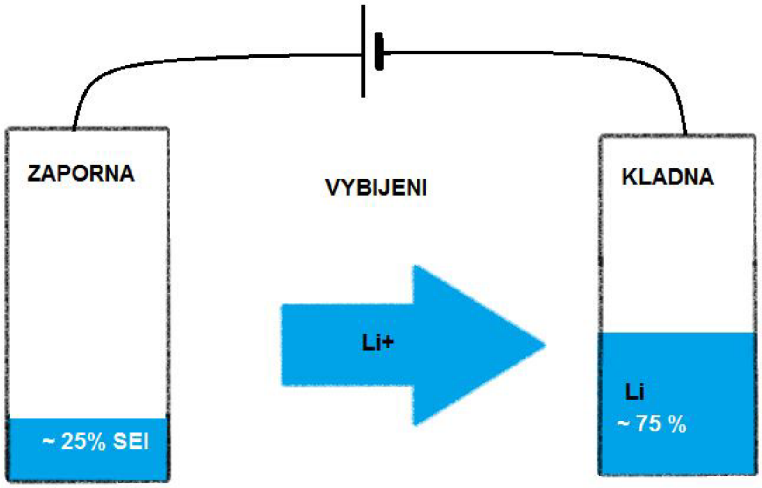
Obrázek 17: SEI vrstva

Předpovídání tloušťky vrstvy v akumulátorech je veliký problém. V mnoha článcích se píše, že SEI vrstva je zodpovědná za tvorbu nevratné kapacity v akumulátorech. Jeden z mnoha způsobů jak zjistit formaci vrstvy je pomocí kinetické simulace Monte Carlo. Bylo zjištěné, že aktivní povrchové krytí (surface coverage – počet molekul na povrchu vydělen počtem molekul naplněné vrstvy na povrchu) zůstává konstantní v čase prvního cyklu a

monotónně se zmenšuje s nabíjecími cykly. Taktéž bylo potvrzeno, že tvoření vrstvy je největší v prvním cyklu, ale množství molekul z povrchového krytí nebylo natolik významné, aby vplývalo na tvorbu SEI v prvních cyklech. Pomocí počítačového programu se nasimulovalo formování vrstvy a následně nevratná kapacita akumulátoru. Taktéž se zjistilo, že správná teplotní optimalizace má vliv na minimalizaci formace pasivní vrstvy a minimalizaci ztráty materiálu při vysokých teplotách. Jak se očekávalo, vliv nabíjecího potenciálu nebyl zanedbatelný. Nabíjení při nižším potenciálu ukázalo pomalejší růst SEI vrstvy a delší životnost baterie. [23]



Obrázek 18: Nabíjení akumulátoru – první cyklus



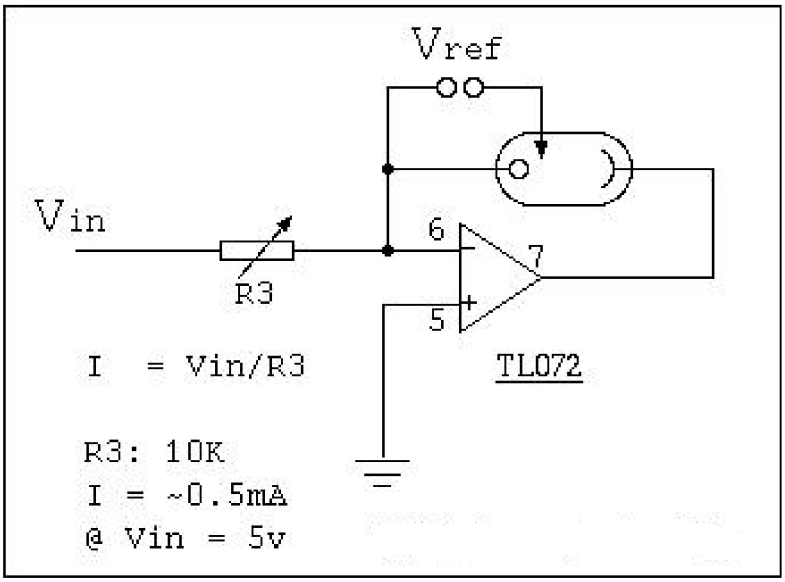
Obrázek 19: Vybíjení akumulátoru - druhý cyklus

6. Zařízení a metody pro měření elektrolytických článků

6.1. Měřící zařízení

6.1.1. Galvanostat

Galvanostat, jinak nazývaný Ampérostat, je kontrolní a měřící zařízení schopné udržovat proud procházející přes elektrolytický článek v coulometrické titraci konstantní. Jeho hlavním rysem je nekonečně veliký vnitřní odpor. Toto zařízení se používá převážně v elektrochemii a od ostatních proudových zdrojů se liší v schopnosti poskytovat širokou škálu proudu obou polarit. Pro dosažení co nejvyššího konstantního proudu se využívají operační zesilovače. [13]

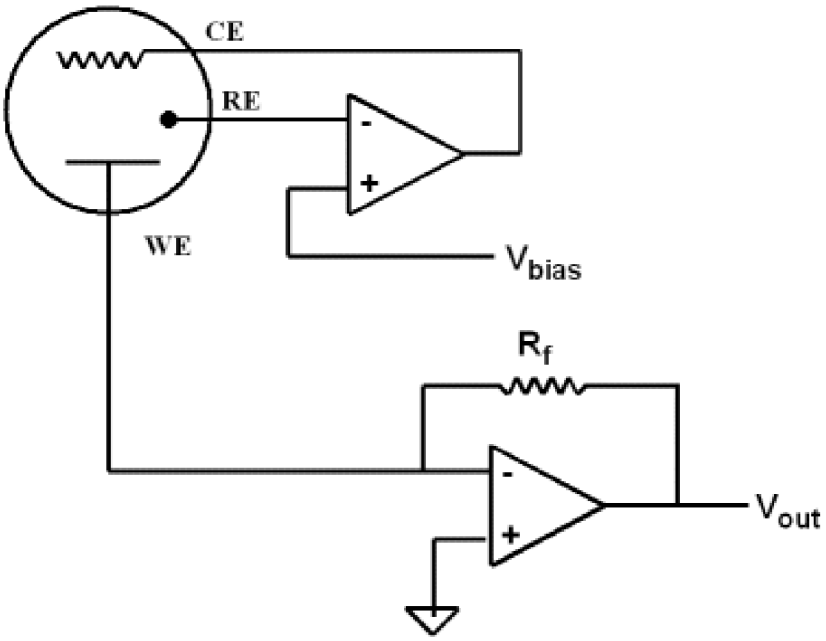


Obrázek 20: Schéma zapojení galvanostatu[24]

6.1.2. Potenciostat

Potenciostat je zařízení, které může mít více než jednu pracovní elektrodu. Systém funguje tak, že stále udržuje potenciál pracovní elektrody na konstantní hodnotě, s ohledem na referenční hodnotu tím, že nastaví proud pomocí elektrod. Obvod potenciostatu se skládá z operačních zesilovačů.

V elektrochemických reakcích se pracovní elektroda využívá pro měření nebo zjišťování velikosti potenciálu. Přímé měření potenciálu pomocí dvouvrstvé elektrody je náročné, proto se využívá referenční elektroda. Třetí elektroda se používá na vedení proudu dovnitř nebo ven z buňky. [25]



Obrázek 21: Schéma zapojení potenciostatu[25]

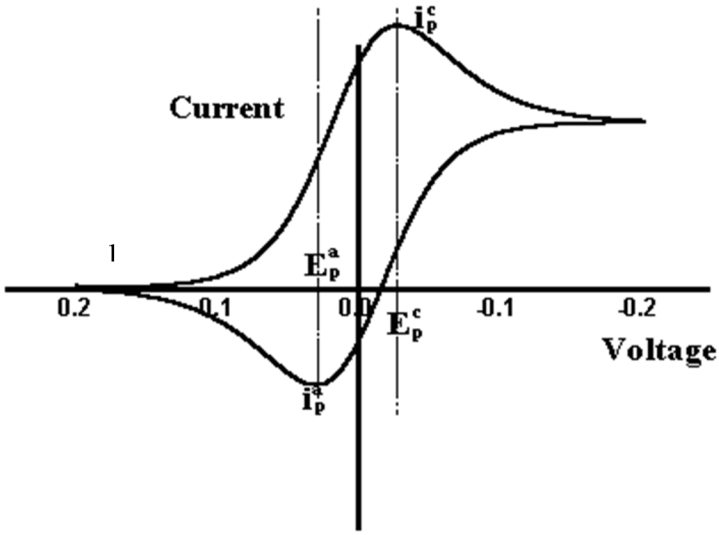
Toto zařízení se používá pro moderní elektrochemické experimenty. Výsledné data se dají používat v závislosti od experimentu například při voltametrii. Moderní potenciostaty jsou navrhnuté tak, aby měly přímé spojení s počítačem, a vyhodnocení dat probíhá pomocí specializovaného softwaru. V čase testování, přicházejí pracovní elektrody do styku s testovaným materiálem a proto velikost a materiál, ze kterého je elektroda vyrobená, jsou velice důležité i z hlediska omezení šumu. Elektrody nejsou jediným limitujícím prvkem přístroje. Mezi jiné, neméně důležité parametry patří napěťový rozsah a proudový rozsah, přesnost, vzorkovací frekvence a jiné. [14]

6.2. Měřící techniky

6.2.1. CV (cyclic voltammetry)

CV(cyclic voltammetry, cyklická voltametrie) je nejrozšířenější technikou při získávání kvalitativních informací o elektrochemické reakci. Tato metoda poskytuje širokou škálu výstupních informací o redoxních procesech, procesech při kterých dochází k přenosu elektronů, ale i o absorpčních procesech. Při CV je na měřený objekt vložen potenciál přes elektrody následovně: potenciál je lineárně zvyšován od počátečního ke zlomovému potenciálu a poté je snižován ke konečnému potenciálu. Toto tvoří jeden cyklus, který se podle potřeby opakuje. [15]

Během jednoho cyklu potenciostat měří proud procházející reakcí. Výsledkem je voltagram, což je proudová odezva v závislosti na určitém napětí. Začátek reakce nastává v bodě 1, kde proud je nulový, táto část křivky se volá anodická a mění se na katodickou v místě, kde proud dosahuje svého maxima. [1]



Obrázek 22: Voltamogram[1]

CV využívá pro měření tří druhů elektrod:

- Pracovní – skelný uhlík, uhlíkové vlákno, uhlíková pasta, Pt, Au
- Referentní – kalomelová nebo argentochloridová elektroda
- Pomocná – Pt (Platina)

6.2.2. OCV (Open circuit voltage)

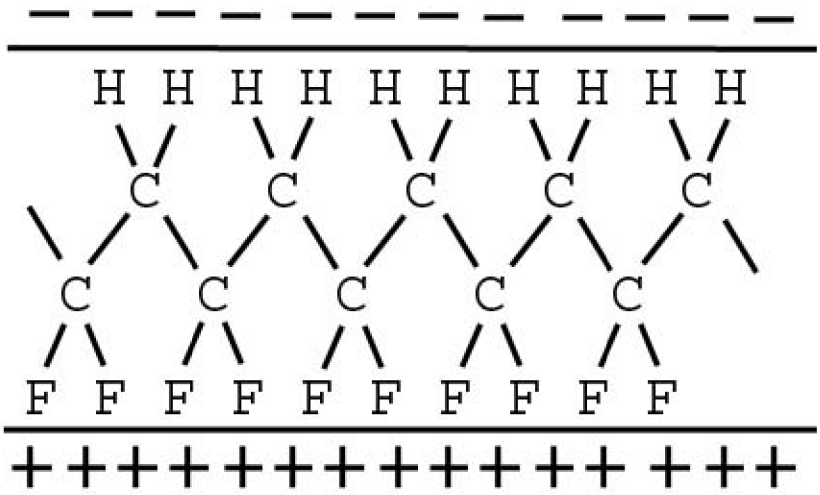
OCV je metoda, při které na pracovní elektrody není v rámci periody přiváděn žádný proud a napětí se taktéž nepřivádí. Pracovní cella je odpojená od zdroje. Měří se pouze potenciál celly a měří se, dokud se nezaznamená klidové napětí. Tato doba se běžně používá jako stabilizační čas nebo čas po dosažení termodynamické rovnováhy systému.

7. Vlastní měření

7.1. Používané materiály a přístroje pro měření

7.1.1. Pojivo

Na vytvoření viskózní hmoty z grafitu je potřeba použít pojivo. V mojí práci jsem používal jako pojivo PVDF (polyvinylidenflorid). Má vynikající chemickou odolnost, výbornou pevnost, tuhost a houževnatost, odolnost vůči tečení, dobré kluzné vlastnosti a otěruvzdornost. Toto pojivo je vysoce odolné vůči UV záření, je samozhášivý a nepatrně nasákavé.



Obrázek 23: Struktura PVDF

7.1.2. Rozpouštědlo pro PVDF

Jako rozpouštědlo pro PVDF bylo použito NMP (n-Metyl-2-pyrrolidon). Tato, kapalná sloučenina je jasné slabě žluté barvy. Patří do skupiny bipolárních aprotických rozpouštědel. Používá se při získávání čistých uhlovodíků při zpracování ropy. Dále se používá jako rozpouštědlo pro povrchovou úpravu textilu, ve farmaceutickém průmyslu i jako rozpouštědlo pro PVDF. Má nízkou těkavost, hořlavost a relativně nízkou toxicitu.

7.1.3. Elektrolyt

Elektrolyt se skládá z $LiPF_6$ soli a rozpouštědel EC (ethyl karbonát) a DMC (dimethyl karbonát). $LiPF_6$ se používá od roku 1992. Hlavní důvod použití je dobře vyvážený elektrochemický výkon. Malou nevýhodou je špatná tepelná stabilita.

EC je krystalická pevná látka při pokojové teplotě, prakticky bez zápachu, bezbarvý a rozpustný ve vodě. Používá se jako polární rozpouštědlo. DMC může vzniknout z EC transesterifikací metanolem. Je to bezbarvá, hořlavá organická kapalina. Používá se jako rozpouštědlo.

7.1.4. Přístroj VMP-300

Na měření parametrů a testování záporných elektrod jsem používal přístroj VMP-300 od firmy Biologic. Jedná se o multikanálový galvanostat/potenciostat, který se kromě testování baterií používá i pro fundamentální elektrochemii, senzoriku, fotovoltaické články a jiné materiály. Obsahuje 16 úplně nezávisle pracujících kanálů. Standardní potenciostat ve VMP-300 poskytuje ±10V referenčního napětí, maximální proud ±500 mA. Řád devátých šířek pásma zabezpečuje stabilitu v široké paletě experimentů. Nejmenší rozsah proudů jsou pA a na tomto rozsahu se dá docílit ultra malého proudu 76 aA. Součástí tohoto přístroje je počítačový software EC-Lab. Přístroj obsahuje 70 měřících technik, které se používají v aplikacích při voltametrii. V rámci těchto technik může uživatel propojit až 100 sekvencí s různými parametry.

7.2. Postup práce

7.2.1. Příprava směsi

Všechny potřebné nástroje a nádoby se důkladně očistily izopropyl-alkoholem a opláchly demineralizovanou vodou. Při výrobě pracovní elektrody se při každým míchání použilo 10 % PVDF. Jako první se muselo rozpustit pojivo pomocí NMP. Množství rozpouštědla nebylo vždy stejné, záviselo na použitém materiálu, například při mícháni SiC se muselo použít méně NMP na hmotnost, protože SiC mělo větší hmotnost při stejném objemu jako grafit. Přesná hmotnost se vážila pomocí vah a NMP se dávkovalo pipetou. Po rozmíchání PVDF se přidal materiál. Následné míchání trvalo přibližně 12-24 hodin.

Obrázek 24: 80% SiC + 10% Super-P + 10% PVDF

Namíchaná hmota se nanesla na dobře umytou měděnou fólii a dala sušit při 50 °C. Po dobrém vysušení se vyřezalo kolečko o průměru 18 mm. Následně se lisovalo po dobu 20 sekund tlakem 2 tuny/cm^2. Pomocí vah se odvážila hmota s fólií, která byla už předtím zvážena, měla 0,0277 g. Po odčítání jsem dostal hodnotu hmotnosti, od které jsem ještě odečetl desetiprocentní hmotnost pojiva, co je hmotnost funkčního anodového materiálu.

Příprava celly se musela provádět v inertní atmosféře, protože lithium je silně reaktivní se vzduchem. Vše se dělá v rukavicovém boxu, kde je prostředí tvořeno argonem. Na spodní část celly se umístilo lithium, které jsem musel očistit od oxidů, na něj jsem vstříkl 130 ml elektrolytu $LiPF_6$ rozpuštěného v EC, DMC a zakryl grafitovou vrstvou. Pořádně jsem uzavřel cellu a vybral ji z boxu.

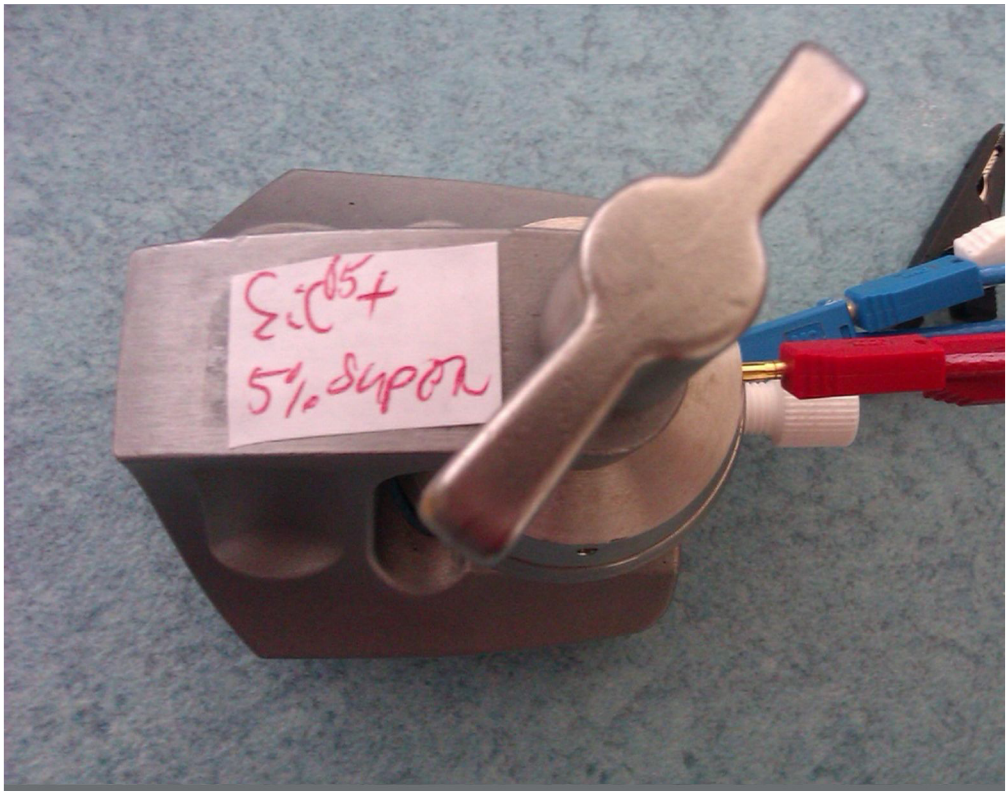
Připojil jsem na ni přívodní napájení a mohl jsem provádět galvanostatické měření. Jde o měření, ve kterém se mezi elektrodami nastaví konstantní proud a sleduje se napěťová odezva. Nastavením polarity na pracovní elektrodě se určí, zda chceme redukci nebo oxidaci. [1] Já jsem nemusel polaritu řešit, protože jsem měřil vybíjecí/nabíjecí charakteristiku. Pro měření se muselo zadat několik parametrů, přičemž právě proud se počítal pomocí vzorce

$$I = C_{\text{teor}} * m * K \quad [\text{mA}] \tag{8}$$

C_{teor}…. Teoretická kapacita materiálu [mAh/g]

m……. Hmotnost materiálu [g]

K…….. Nabíjecí konstanta = 0,2



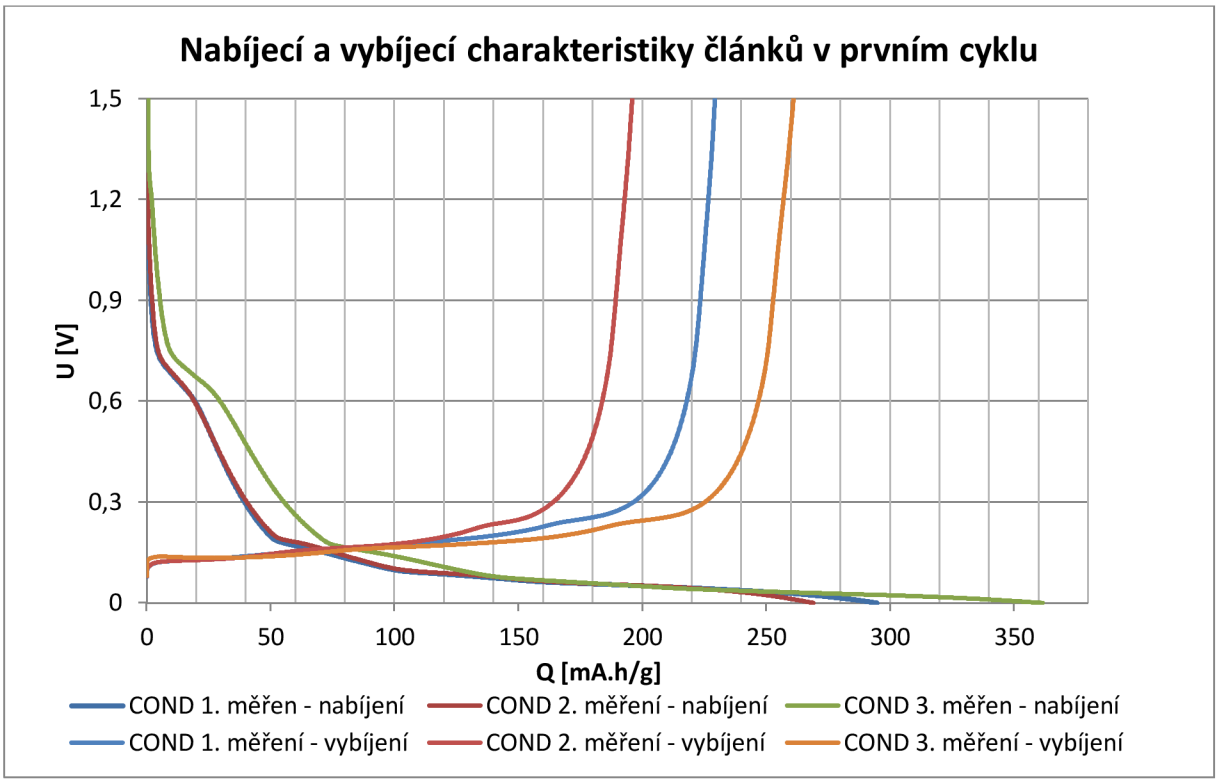
Obrázek 25: Cella s připojenými kabely

7.3. Výsledky měření

Výsledkem mého měření jsou nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článků, složené z různých materiálů. Pomocí těchto charakteristik se porovnávaly hodnoty vratných/nevratných kapacit.

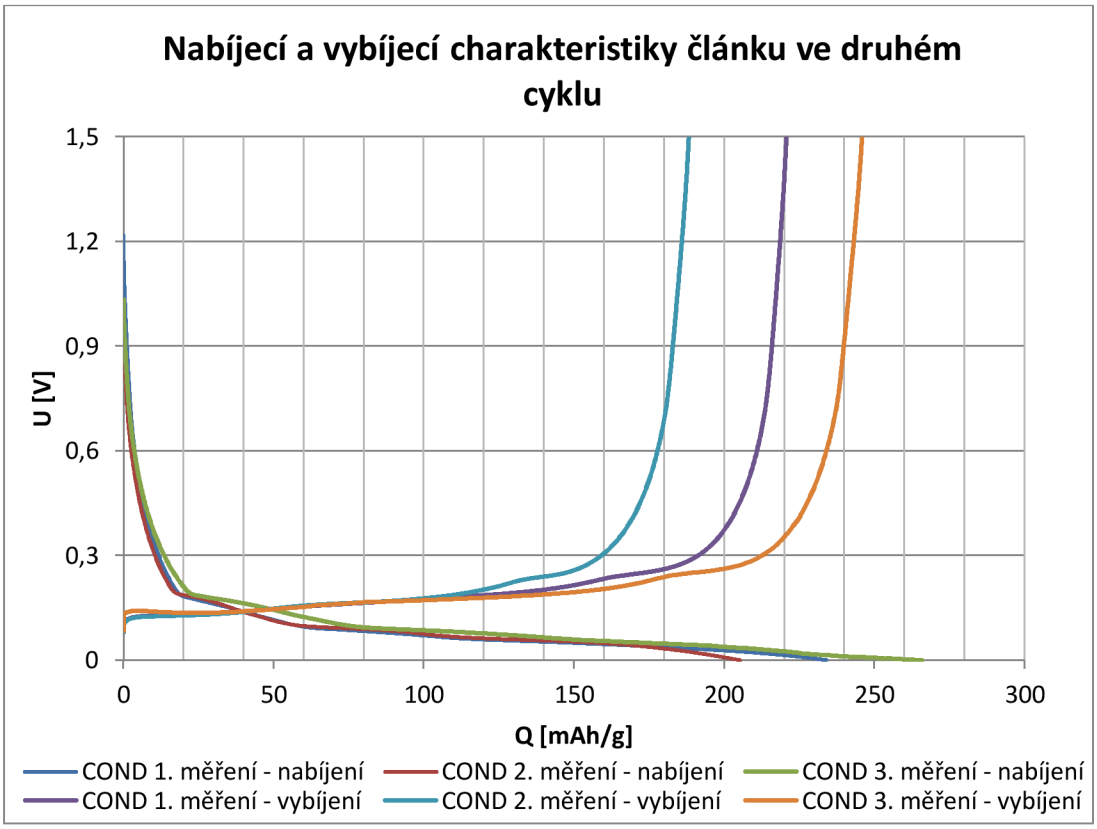
Přírodní grafit

Prvním testovanou elektrodou byl přírodní grafit COND 5995 od firmy Graphite Kropfmuehl Group. Jedná se o mikromletý grafit s čistotou 99,5 %, zbylých 0,5 % je popel. Velikost zrn je v rozmezí 5,5 – 7 µm. Pro porovnání se změřil tři krát ten stejný materiál.



Obrázek 26: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky přírodního grafitu v prvním cyklu

Dalo by se předpokládat, že třetí měření přírodního grafitu dopadlo nejlépe. Třetí měření dosáhlo při nabití kapacitu 360 mAh/g, co je téměř hodnota teoretické kapacity 362 mAh/g. Nejmenší kapacitu dosáhlo druhé měření a to 368 mAh/g. Rozdílné hodnoty kapacit mohly způsobit rozdílné tlaky při lisování elektrody, protože se používal lis s mechanickou pákou na nastavení tlaku. Hmotnosti záporných elektrod se pohybovaly od 0,0135 g (2. měření) až po 0,0203 g (1. měření). Následující graf zobrazuje nabíjecí a vybíjecí charakteristiky v šestém cyklu, kde se předpokládá, že kapacita je ustálená a měnit se bude jenom minimálně.



Obrázek 27: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky přírodního grafitu ve druhém cyklu

Postup výpočtu nevratné kapacity:

Z grafu se odečetla hodnota při nabíjení materiálu v prvním cyklu, a protože nevratná kapacita, tvořená SEI vrstvou vznikne během prvních dvou cyklů, z grafu druhého vybíjecího cyklu odečteme kapacitu vybíjecí. Velikost nevratné kapacity dostaneme v procentech, pomocí následujícího vzorce.

Vzorec pro výpočet nevratné kapacity:

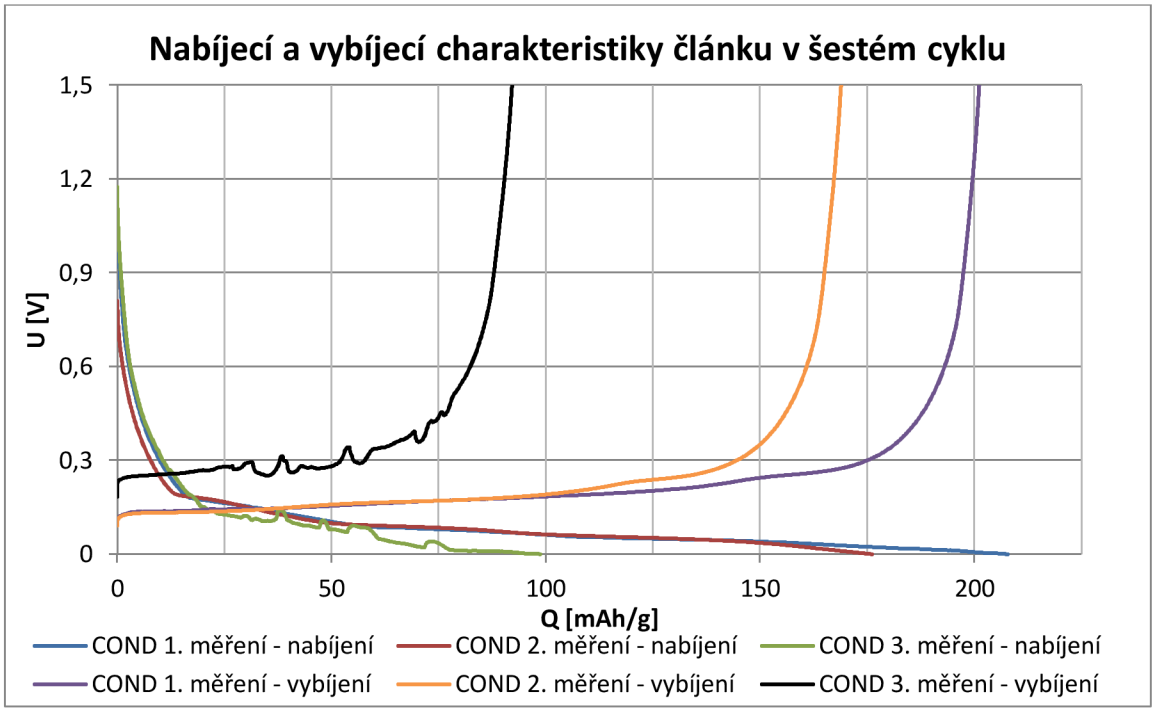
$$Q_{\text{nev}} = \frac{Q_{\text{nab}} - Q_{\text{vyb}}}{Q_{\text{nab}}} * 100 \qquad [\%] \qquad (9)$$

Odečtené hodnoty kapacit a vypočtené nevratné kapacity:

1. Měření
   Q_{nab} = 295 mAh/g
   Q_{vyb} = 226 mAh/g
   $$Q_{\text{nev}} = \frac{Q_{\text{nab}} - Q_{\text{vyb}}}{Q_{\text{nab}}} * 100 = \frac{295 - 226}{295} * 100 = 23\ \%$$

2. Měření
   Q_{nab} = 269 mAh/g
   Q_{vyb} = 195 mAh/g
   Q_{nev} = 27 %

3. Měření
   Q_{nab} = 361 mAh/g
   Q_{vyb} = 254 mAh/g
   Q_{nev} = 29 %



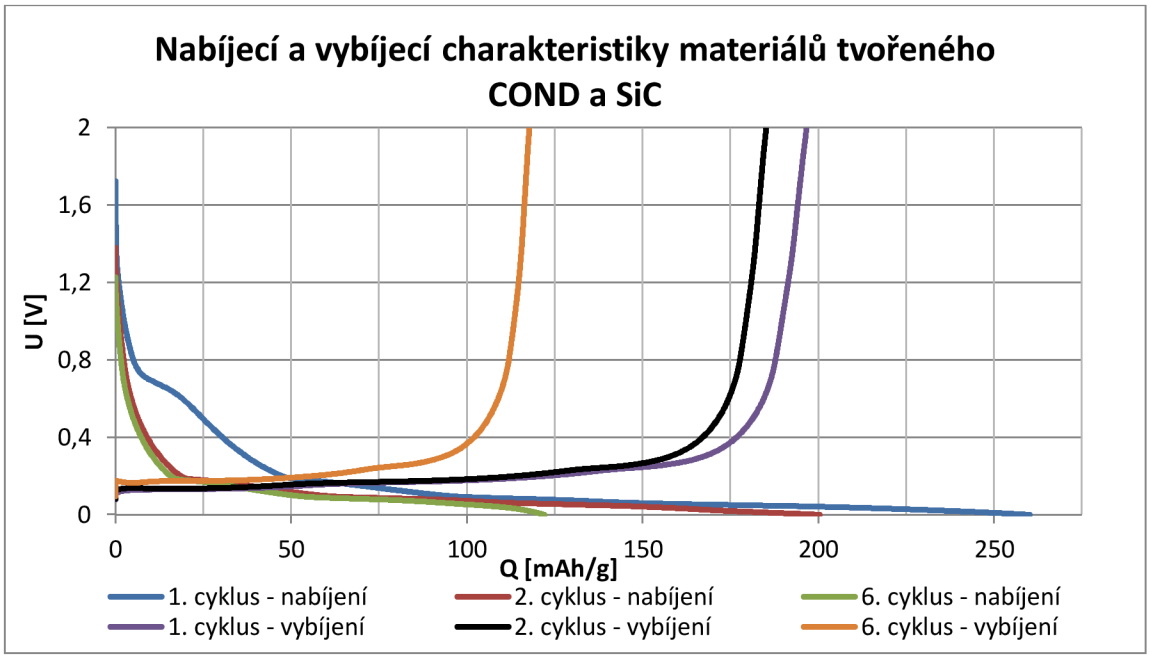
Obrázek 28: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky přírodního grafitu v šestém cyklu

Pomocí vzorce pro výpočet nevratné kapacity (9) je vidět, že nejmenší procento pro tvorbu SEI vrstvy spotřeboval vzorek při prvním měření. Z grafu charakteristik ve druhém cyklu je také vidět, že COND 3. měření dosahuje stále největších kapacit, a to až 195 mAh/g oproti prvnímu a druhému měření 195 mAh/g.

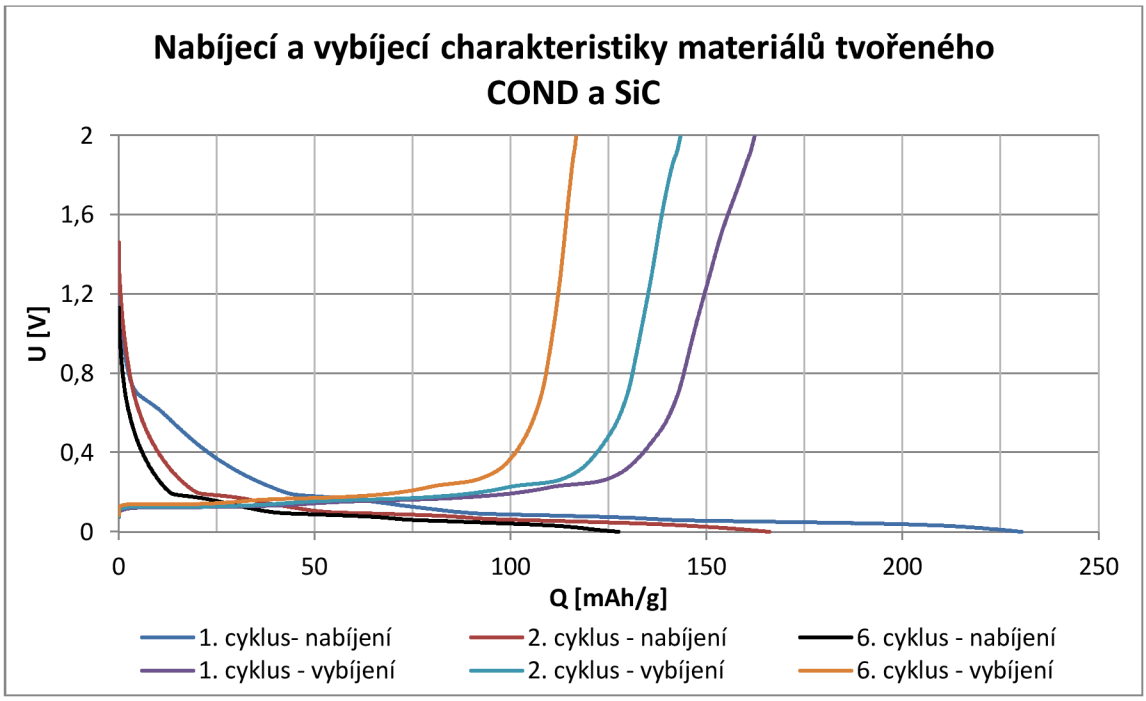
Mohlo by se zdát, že 3. měření má nejlepší kapacitu. Z grafu charakteristik článku přírodního grafitu v šestém cyklu se první dvě měření ustálily, oproti druhému cyklu se kapacita vlivem popraskání, reakcí elektrolytu s grafitem a jinými nepříznivými jevy snížila, avšak třetí měření, které se doposud jevilo jako měření s nejlepší kapacitou se náhle propadlo.

Kombinace přírodního grafitu a karbidu křemíku

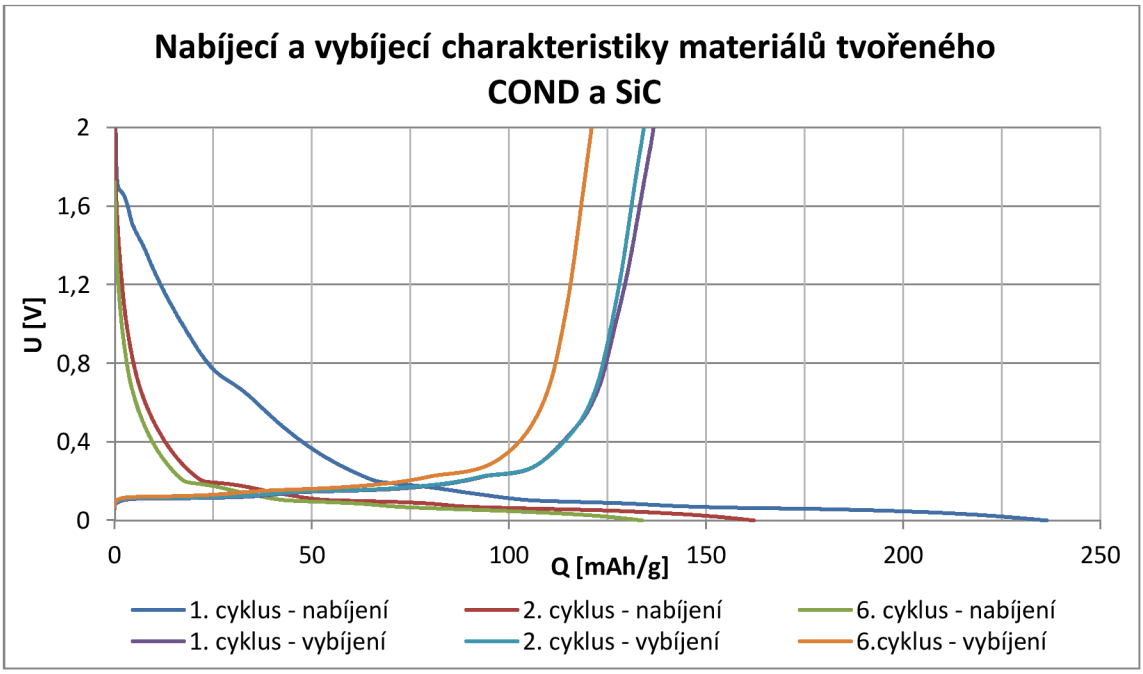
Následující grafy budou z materiálů, které budou obsahovat 10 % PVDF a 80 % COND + 10 % SiC, 60 % COND + 30 % SiC, 40 % COND + 50 % SiC, 20 % COND + 70 % SiC, 90 % SiC.



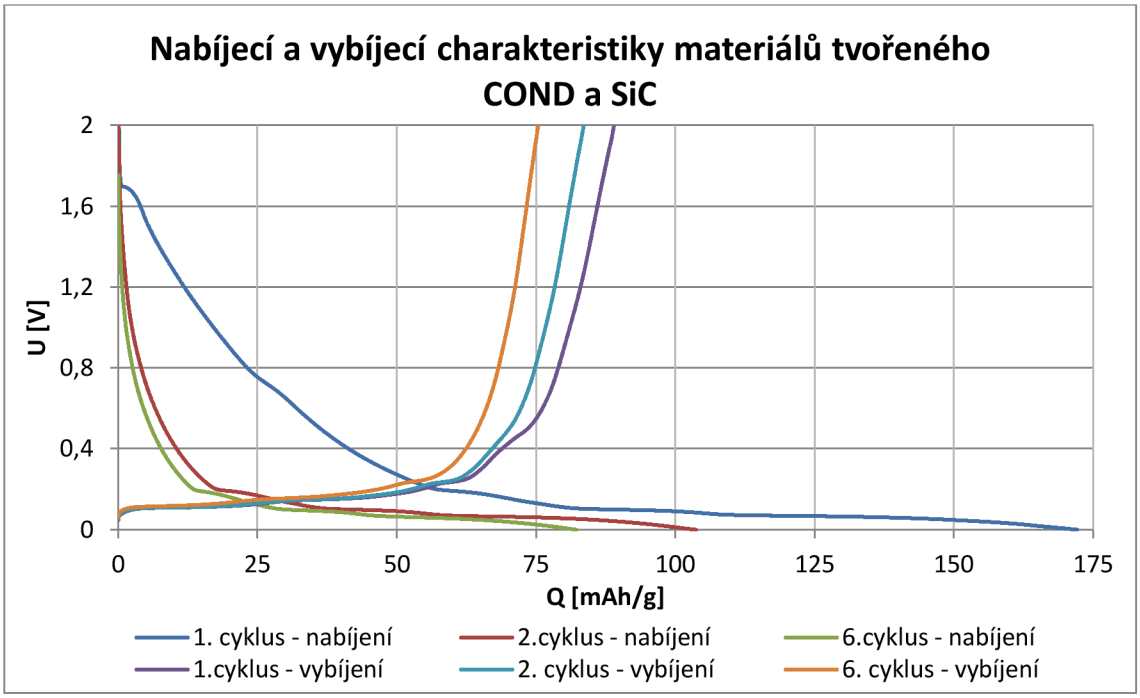
Obrázek 29: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 80 % COND + 10 % SiC



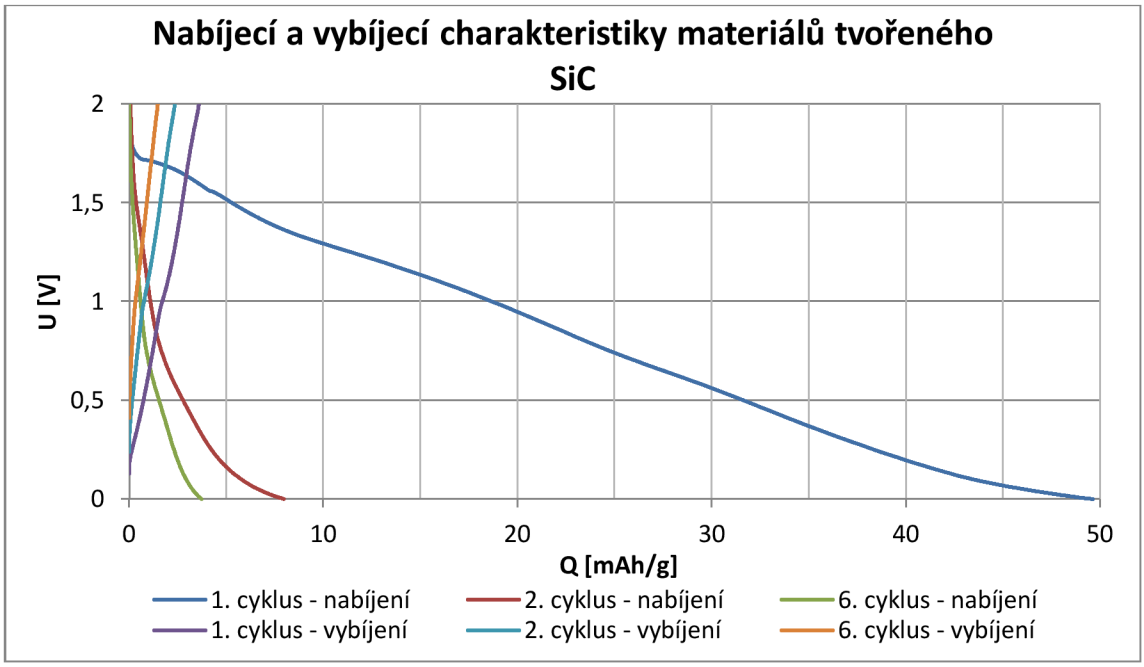
Obrázek 30: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 60 % COND + 30 % SiC



Obrázek 31: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 40 % COND + 50 % SiC



Obrázek 32: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 20 % COND + 70 % SiC



Obrázek 33: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 90 % SiC

Odečtené hodnoty kapacit a vypočtené nevratné kapacity:

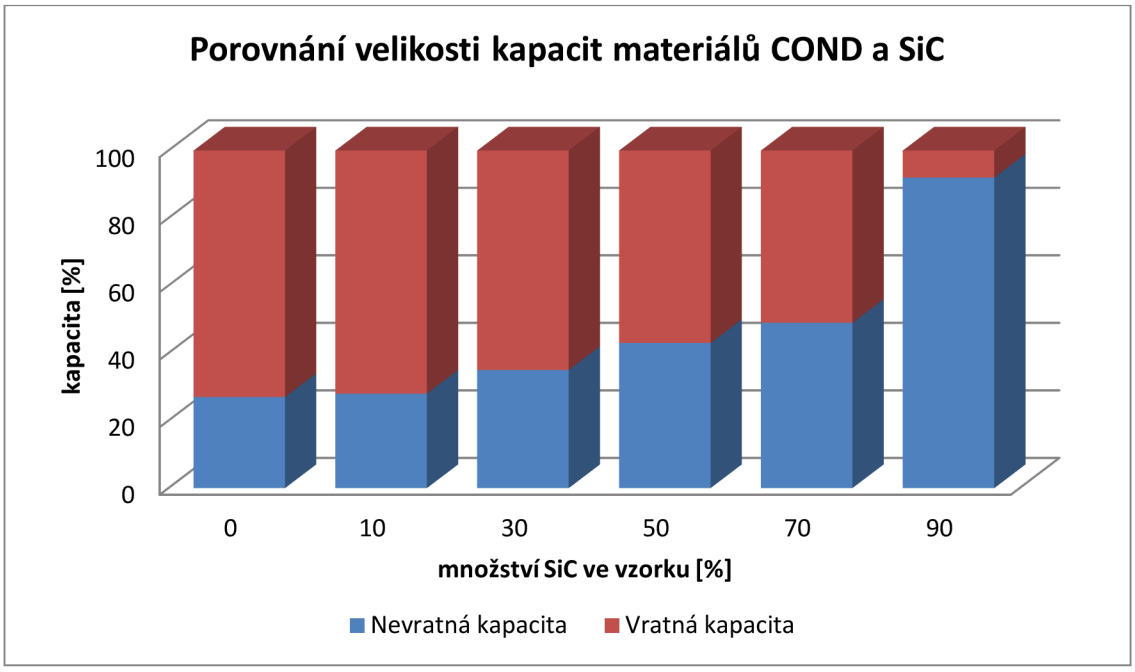
- 80 % COND + 10 % SiC
  Q_{nab} = 260 mAh/g
  Q_{vyb} = 188 mAh/g
  Q_{nev} = 28 %

- 60 % COND + 30 % SiC
  Q_{nab} = 230 mAh/g
  Q_{vyb} = 149 mAh/g
  Q_{nev} = 35 %

- 40 % COND + 50 % SiC
  Q_{nab} = 236 mAh/g
  Q_{vyb} = 134 mAh/g
  Q_{nev} = 43 %

- 20 % COND + 70 % SiC
  Q_{nab} = 172 mAh/g
  Q_{vyb} = 87 mAh/g
  Q_{nev} = 49 %

- 90 % SiC
  Q_{nab} = 49 mAh/g
  Q_{vyb} = 4 mAh/g
  Q_{nev} = 92 %

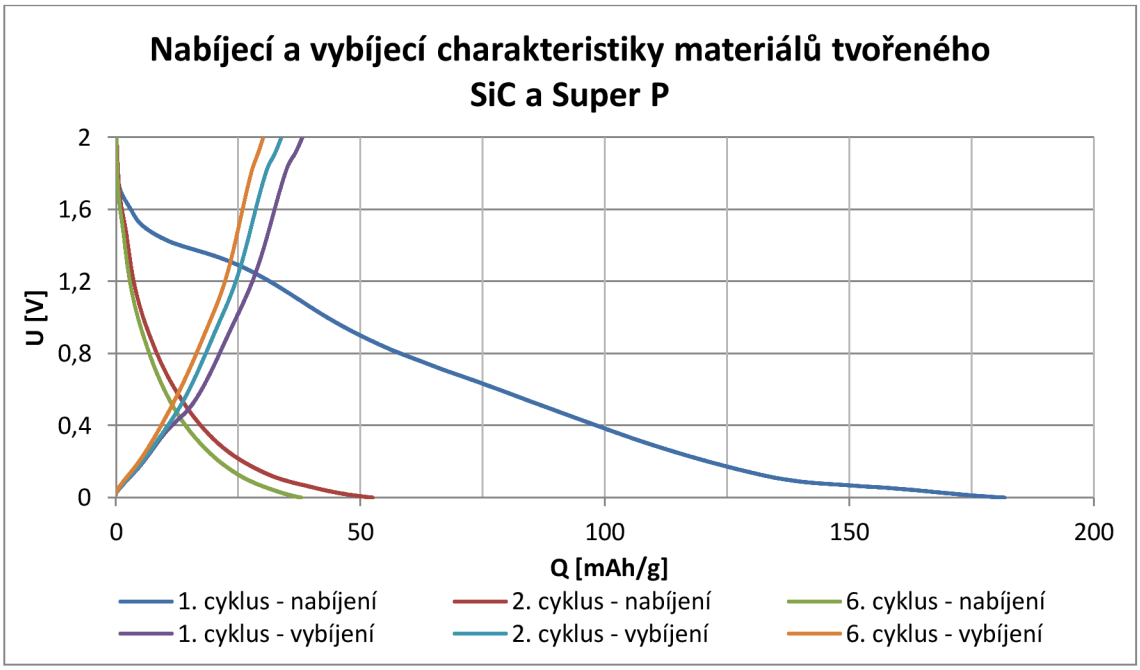


Obrázek 34: Porovnání kapacit materiálů tvořených COND a SiC

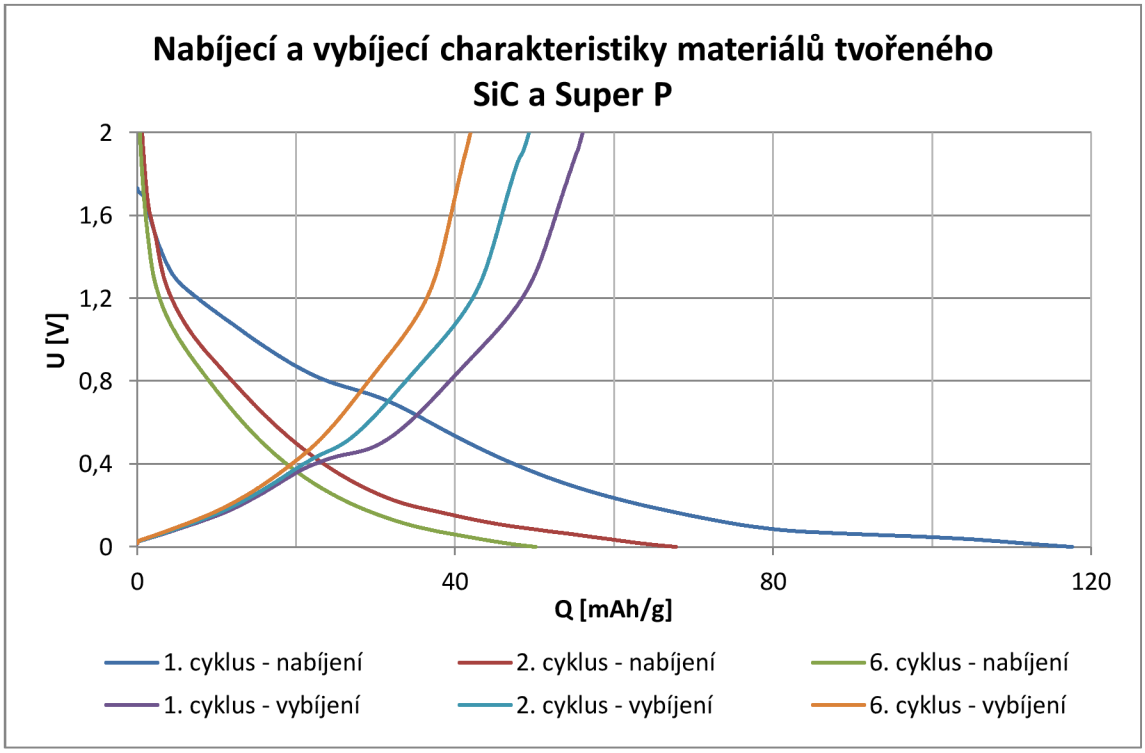
Při měření materiálu, který obsahoval 10 % SiC, byla dosažena kapacita po druhém cyklu 188 mAh/g, co je méně než kapacita, kterou dosáhlo druhé měření s COND, které mělo kapacitu 195 mAh/g. Po přidání množství SiC se kapacita ve druhém cyklu stále zmenšovala, až dosáhla velmi malou kapacitu 4 mAh/g, kdy záporná elektroda neobsahovala žádný grafit. Jako je vidět z grafu porovnání kapacit materiálů, nevratná kapacita se zvětšuje se vzrůstajícím množstvím SiC až na vysokých 92 %, co je hodnota nevratné kapacity, která je příliš vysoká na to, aby bol materiál využitelný na ukládání náboje. Stejná situace je i při hodnotách v šestém cyklu, kde hodnota kapacity se ustálila a zmenšila se oproti kapacitě ve druhém cyklu vlivem stárnutí materiálu. Pro porovnání, kapacita v šestém cyklu při materiály COND se ustálila na hodnotě 173 mAh/g. U materiálu tvořeného 10 % SiC je tato kapacita snížila na hodnotu 120 mAh/g a u materiálu, který neobsahuje COND je tato hodnota 3 mAh/g.

Kombinace karbidu křemíku a Super P

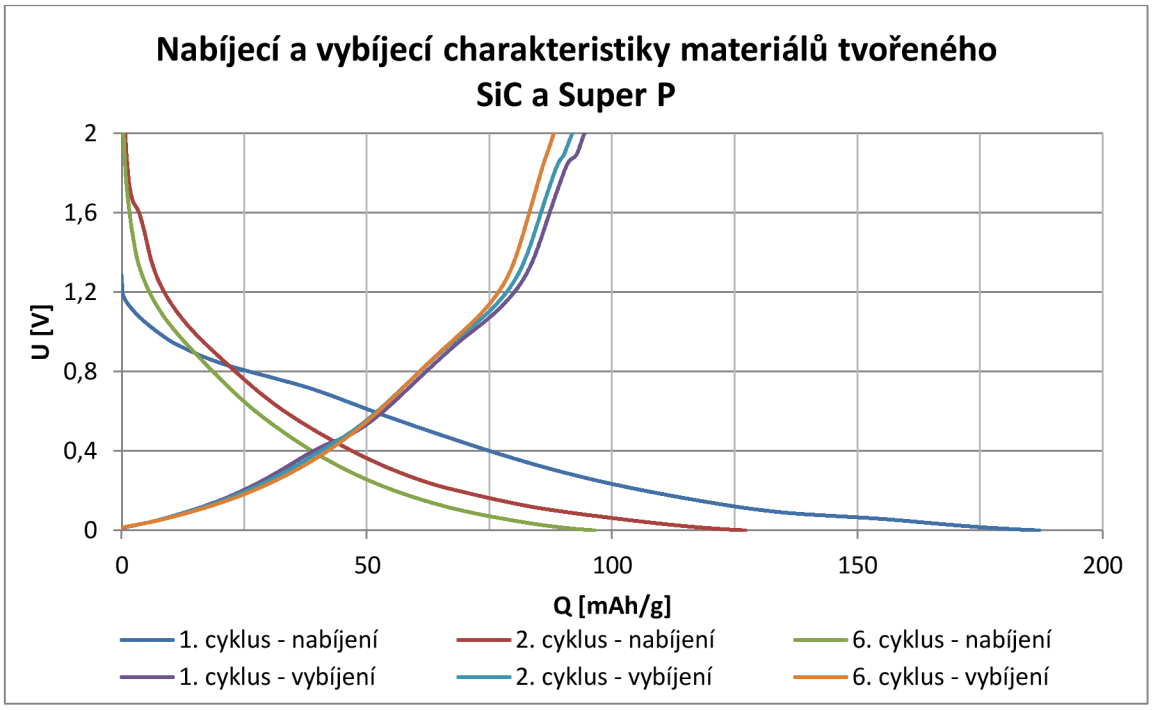
Super P je uhlík od firmy Timcal a používá se jako vodivostní přísada do akumulátorů. Mezi hlavní přednosti použití této přísady patří hlavně to, že materiál výrazně méně ztrácí kapacitu vlivem stárnutí během mnohonásobného cyklování. Velikost zrn se pohybuje kolem 40 nm, naproti tomu má ke příkladu karbid křemíku zrna o velikosti 50 nm. Měření budou kombinace 85 % SiC + 5 % Super P, 80 % SiC + 10 % Super P, 75 % SiC + 15 % Super P, 70 % SiC + 20 % Super P. Pro porovnání bude změřen jeden vzorek s kombinací přírodního grafitu COND a 20 % Super P.



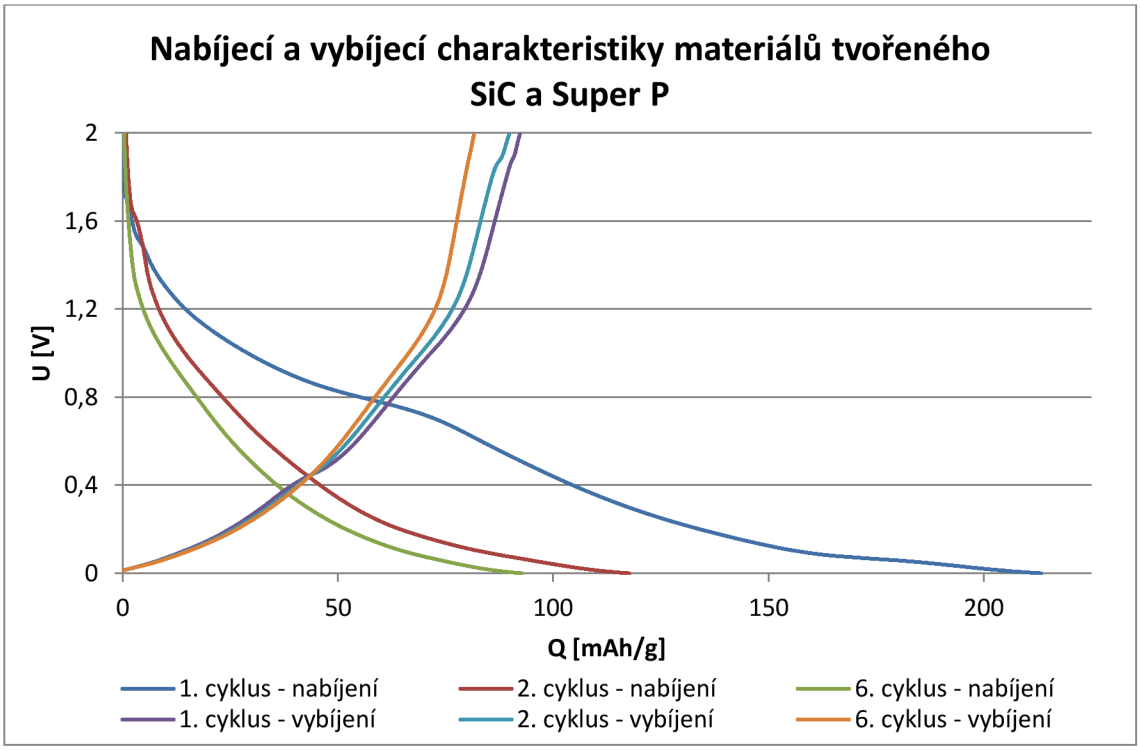
Obrázek 35: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 85 % SiC a 5 % Super P



Obrázek 36: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 80 % SiC a 10 % Super P



Obrázek 37: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 75 % SiC a 15 % Super P



Obrázek 38: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 70 % SiC a 20 % Super P

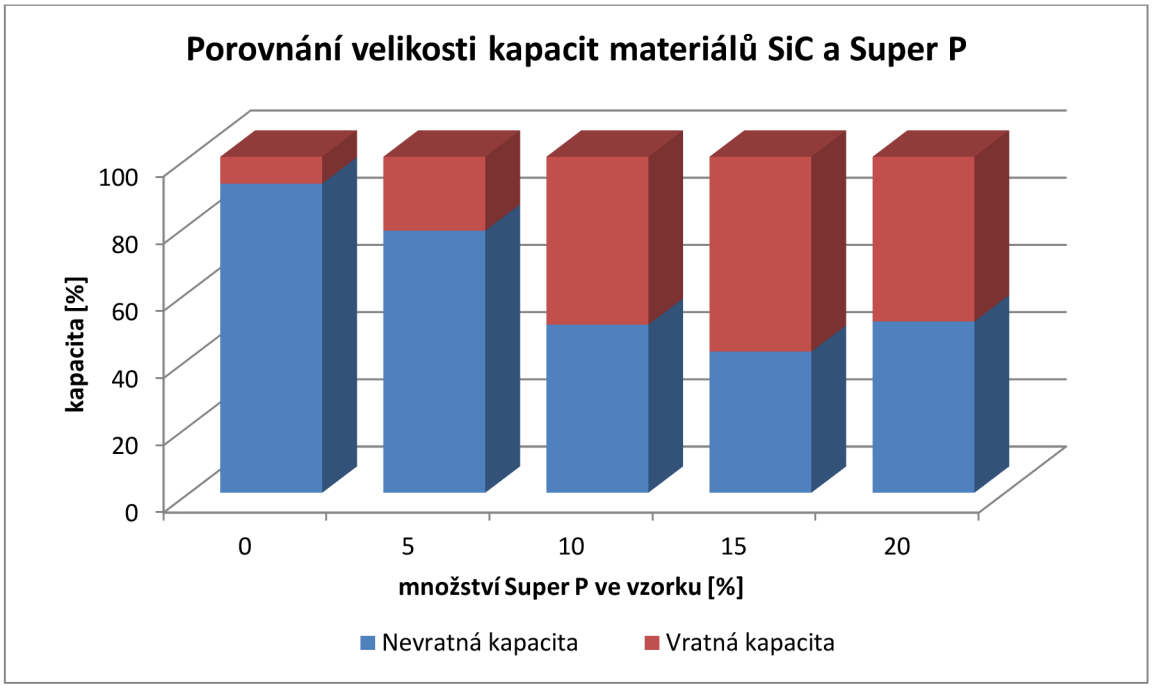
Odečtené hodnoty kapacit a vypočtené nevratné kapacity:

- 85 % SiC + 5 % Super P
  Q_{nab} = 182 mAh/g
  Q_{vyb} = 40 mAh/g
  Q_{nev} = 78 %

- 80 % SiC + 10 % Super P
  Q_{nab} = 118 mAh/g
  Q_{vyb} = 59 mAh/g
  Q_{nev} = 50 %

- 75 % SiC + 15 % Super P
  Q_{nab} = 187 mAh/g
  Q_{vyb} = 108 mAh/g
  Q_{nev} = 42 %

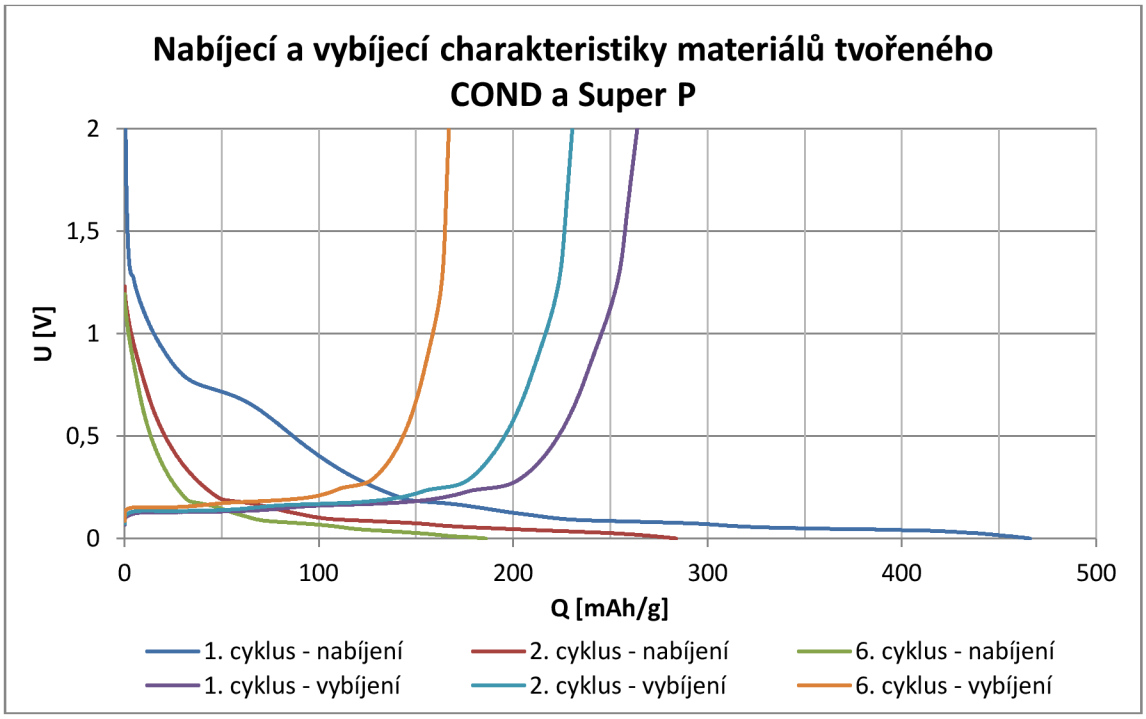
- 70% SiC + 20 % Super P
  Q_{nab} = 218 mAh/g
  Q_{vyb} = 106 mAh/g
  Q_{nev} = 51 %



Obrázek 39: Porovnání kapacit materiálů tvořených SiC a Super P

Super P je vodivostní přísada, která kromě toho, že má za účel snižovat kapacitu při cyklování, má aj nezanedbatelnou kapacitu. Při porovnání SiC s přírodním grafitem COND a SiC se Super P je z grafů vidět, že hodnoty kapacit v šestém cyklu jsou, menši oproti druhému

cyklu o větší část, v případě záporné elektrody bez Super P. Následující graf bude zobrazovat přírodní grafit a 20 % Super P.



Obrázek 40: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky článku složeného z materiálů 70 % COND a 20 % Super P

Odečtené hodnoty kapacit a vypočtené nevratné kapacity:

- 70% COND + 20 % Super P
  Q_{nab} = 465 mAh/g
  Q_{vyb} = 235 mAh/g
  Q_{nev} = 49 %

COND dosáhl mnohem větší kapacitu při prvním nabití 465 mAh/g oproti SiC 218 mAh/g. Nevratná kapacita je v obou případech velice vysoká 49 % při COND a 51 % při SiC. Se sloupkového grafu, který porovnává kapacity, je vidět, že nejmenší nevratnou kapacitu dosahuje SiC spolu se Super P v procentuálním zastoupení 75 % SiC + 15 % Super P + 10 % PVDF. Teoretická kapacita grafitu je 372 mAh/g, při měření přírodního grafitu se Super P se dosáhla až 465 mAh/g, co bylo způsobeno právě vodivostní přísadou, která způsobila větší kapacitu a tedy i zvýšila nevratnou kapacitu hmoty.

8. Závěr

Tato bakalářská představuje stručný úvod do problematiky záporných elektrodových hmot pro lithium-iontové akumulátory. Práce se věnuje základním materiálům používaným pro záporné elektrody a rozšiřuje možné použití těchto materiálů. Záporné elektrodové hmoty obsahovali deseti procentní množství pojiva PVDF, devadesát hmotnostních procent bylo tvořeno směsí přírodního grafitu COND CR 59995, vodivostní přísady Super P (elementární uhlík) a karbidem křemíku (SiC).

V mnoha literaturách se uvádí teoretická kapacita přírodního uhlíku 372 mAh/g, kapacita karbidu křemíku se přesně neuvádí, při měření bylo dosahováno kapacity přibližně 49 mAh/g. Po prvních dvou cyklech se kapacita ještě snížila o nevratnou kapacitu, která je tvořená vrstvou SEI. Další, velice důležitý faktor, který má vliv na kapacitu v dalších cyklech je stárnutí viz. Obrázek 29. Pro snížení vlivu stárnutí se používá vodivostní přísada.

Pro zjišťování vlastností záporných elektrod se používala metoda GCPL (Galvanostatické Cyklování s Napěťovou Limitací), využívající již výše popsanou techniku měření OCV. Přírodní grafit (COND CR5995) dosahoval průměrnou kapacitu z troch měření 308 mAh/g a nevratnou kapacitu 26 %. Kombinace přírodního grafitu s karbidem křemíku dosáhla svého maxima při kombinaci 80 % COND a 10 % SiC. Tato kapacita se zmenšovala, přičemž nevratná kapacita rostla. Z toho plyne, že materiál SiC je v této používané úpravě nevhodný pro použití pro záporné elektrody, už ze zmíněné kapacity viz. Obrázek 34, ale i ceny, která je mnohonásobně vyšší než u přírodního grafitu. Další měření byla zaměřena na kombinaci karbidu křemíku se Super P. Největším pozitivem bylo omezení poklesu kapacity během cyklování, tedy vratná kapacita se vlivem cyklování nesnižovala tak výrazně, jako tomu bylo u kombinace přírodního grafitu se SiC, nebo samotným SiC. Nejlepší výsledky ukazovala kombinace 75% SiC a 15% Super P, kdy nevratná kapacita byla 42 %. Z celkových výsledků SiC se Super P v sloupkovém grafu viz. Obrázek 39, je vidět, že jako v případě SiC s COND CR5995 se materiál nevyplatí pro zápornou elektrodu z již dříve uváděných důvodů. V této práci bylo používané SiC s 97,5% čistou, který nebyl nijak upravován pro dosažení lepších vlastností a charakteristik.

Uvažované vylepšení záporné hmoty je smíchání s PVC (polyvinyl chlorid) gelem, následné vytvrzení při teplotě 900 °C a rozdrcení. Tento způsob by se dal použít také na nanostrukturovaný čistý křemík, který může být z pohledu záporné elektrody pro lithium-iontové články perspektivní. V dalším pokračováním práce se předpokládá výzkum křemíku Si a karbidu křemíku SiC v úpravě s vodivým gelem, který by byl chopen pokrýt objemové změny doprovázející redukci křemíku lithiem.

9. Reference

[1] Makovicka, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních* clánku – *Doktorská práce.*Brno 2008. Vedoucí Doktorské práce Doc. Ing. Marie Sedlaríková, CSc. FEKT VUT v Brne

[2] mpoweruk [online]. 2005. *mpoweruk*. Dostupné z http://www.mpoweruk.com/chemistries.htm

[3] Šimíček P. [online]. 2005. *Vývoj baterií přenosných počítačů*. Dostupné z http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2005/xsimicek.htm

[4] Nejedlý, L. *Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-iontových baterií – bakalářská práce*. Brno, 2009. 62 s. Vedoucí bakalářské práce doc.Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně

[5] Ižák, T. *Štúdium rastu uhlíkových nanorúrok metodou chemickej depozície z pár.* Bratislava, 2005. 60 s. FEI STU v Bratislave

[6] cpg.ch.cam.ac [online]. 2010. *Chemical Physics Group*. Dostupné z cpg.ch.cam.ac.uk/Research/CarbonNanotubeElectrodeSensors

[7] gokhangurlen [online]. 2012. *Gokhangurlen*. Dostupné z http://www.gokhangurlen.info/lithium-polymer-battery.html

[8] Patterson L. [online]. 2009. *Anode Materials for Lithium Ion Batteries.* Dostupné z http://nano.indiana.edu/documents/MPatterson.pdf

[9] B Kwiecińska, H.I Petersen, *Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system, International Journal of Coal Geology,* Volume 57, Issue 2, 20 February 2004, Pages 99-116.

[10] Kopeliovich D. [online]. 2012. Graphite manufacturing proces. Dostupné z http://www.malaysiacrushers.com/classical-lines/graphite-manufacturing-process/461-graphite-manufacturing-process.php

[11] Yong Kong, Xiaohui Chen, Junhua Ni, Shiping Yao, Wenchang Wang, Zhenyu Luo, Zhidong Chen, *Palygorskite–expanded graphite electrodes for catalytic electro-oxidation of phenol, Applied Clay Science,* Volume 49, Issues 1–2, June 2010, Pages 64-68, ISSN 0169-1317.

[12] fpv.umb [online]. 2013. *Základy elektrochemie*. Dostupné z http://www.fpv.umb.sk/kat/kch/elektrochem/Elektrochemia/Teoria/3.3.html

[13]wikipedia [online]. 2013. *Galvanostat*. Dostupné z http://en.wikipedia.org/wiki/Galvanostat

[14]wikipedia [online]. 2013. *Potentiostat*. Dostupné z http://en.wikipedia.org/wiki/Potentiostat

[15]fch.upol [online]. 2008. *Cyklická voltametrie*. Dostupné z http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf

[16] wikipedia [online]. 2013. *Kremík*. Dostupné z http://sk.wikipedia.org/wiki/Krem%C3%ADk

[17]matnet.sav [online]. 2006. *Karbid kremika*. Dostupné z http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=239

[18]nanoamor [online]. 2013. *Silicon Carbide*. Dostupné z http://www.nanoamor.com/inc/pdetail?v=1&pid=621

[19]Křeček T.[online]. 2013. *Součástky na bázi SiC*. Dostupné z http://www.roznovskastredni.cz/dwnl/pel2007/03/Krecek.pdf

[20] wikipedia [online]. 2013. *Silicon Carbide*. Dostupné z http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_carbide

[21] engineering.stanford [online]. 2011. *Sulfur in hollow nanofibers overcomes challenges of lithium-ion battery design*. Dostupné z http://engineering.stanford.edu/news/sulfur-hollow-nanofibers-overcomes-challenges-lithium-ion-battery-design

[22]nafigate [online]. 2012. *Inovované nanostrukturované křemíkové elektrody pro Li-Ion baterie*. Dostupné z http://www.nafigate.com/cs/section/portal/app/news/detail/69940-inovovane-nanostrukturovane-kremikove-elektrody-pro-li-ion-baterie

[23] Ravi N. Methekar, Paul W. C. Northrop, Kejia Chen, Richard D. Braatz, Venkat R. Subramanian, *Kinetic Monte Carlo Simulation of Surface Heterogeneity in Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries: Passive Layer Formation J. Electrochem.* Soc. 2011 158(4): A363-A370;

[23] wikipedia [online]. 2013. *Naparovanie*. Dostupné z http://sk.wikipedia.org/wiki/Naparovanie

[24] bionic.gsbme.unsw.edu [online]. 2005. *Galvanostat circuits*. Dostupné z http://bionic.gsbme.unsw.edu.au/~philp/HTML_Docs/Rylie/galvanostat.html

[24] customsensorsolutions [online]. 2009. *How the potentiostat works*. Dostupné z http://www.customsensorsolutions.com/ap-pstat.html