



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VLIV TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ZÁPORNÉ ELEKTRODY V LITHIUM-IONTOVÉM AKUMULÁTORU

IMPACT OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NEGATIVE
ELECTRODE IN LITHIUM-ION BATTERY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Samuel Živčic

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2019

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Student: Samuel Živčic

ID: 195473

Ročník: 3

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody v lithium-iontovém akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s lithium-iontovými akumulátory, jejich charakteristickými vlastnostmi, operačním principem a využitím v konvenčních aplikacích. Věnujte důraz na zápornou elektrodu (anodu) v lithium-iontovém akumulátoru, seznamte se detailně s její funkcí a elektrochemickým chováním. Prostudujte strukturní a elektrochemické vlastnosti přírodního grafitu a jeho použití v lithium-iontovém akumulátoru. Porovnejte a vyhodnoťte elektrochemické vlastnosti přírodního grafitu v závislosti na různých lisovacích tlacích a různých tloušťkách elektrodových vrstev. Analyzujte vliv těchto parametrů na kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 30.5.2019

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

Konzultant:

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

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Táto bakalárska práca sa zaoberá problematikou li-ion batérií a skladá sa z dvoch základných častí. V prvej časti práce je rozpísaná teória. Tá sa venuje elektrochemickým článkom a predovšetkým li-ión článkom, ich operačnému princípu, pričom je kladený dôraz na zápornú elektródu (anódu) a jej materiál prírodný grafit, predovšetkým jeho elektrochemické vlastnosti. Posledná kapitola teórie popisuje predpokladaný vplyv technologických parametrov na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy. Druhá časť práce je praktickou časťou, v ktorej je popísaný postup pri výrobe elektród v laboratóriu. Ďalej nasleduje popis použitých meracích techník, postup a výsledky meraní. Na konci práce je vyhodnotený vplyv tlaku a hrúbky vrstvy na elektrochemické vlastnosti prírodného grafitu a na kapacitné a prúdové charakteristiky zápornej elektródy.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Lítium-iónový akumulátor, Grafit, Záporná elektróda, Anóda, Nabíjanie, Vybíjanie, Interkalácia, Deinterkalácia, Elektrochemické vlastnosti, SEI vrstva, Kapacita

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the issue of li-ion batteries and consists of two main parts. The first part of the thesis deals with a theory. It describes the functionality of electrochemical cells, especially li-ion cells. Operational principle of the cell is discussed, with the main focus given on negative electrode (anode) and the material it consists of, the natural graphite, mainly his electrochemical properties. Last chapter of theory describes expected impact of technological parameters on electrochemical properties of negative electrode. The second part of the thesis is the practical part. First, it describes procedure of making electrodes in laboratory and afterwards it provides an explanation of used measuring methods, steps taken during the measurement, and the results of the measurements. At the end of the thesis, the influence of pressure and layer thickness on electrochemical properties of natural graphite and on capacitive and current characteristics of negative electrode is evaluated.

KEY WORDS

Lithium-ion accumulator, Graphite, Negative electrode, Anode, Charge, Discharge, Intercalation, Deintercalation, Electrochemical properties, SEI layer, Capacity

ŽIVČIC, S. *Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody v lithium-iontovém akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie, 2019. 68 s., 3 s. příloh. Bakalářská práce. Vedoucí práce: Ing. Jiří Libich, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že svoju bakalársku prácu na tému „Vplyv technologických parametrov na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy v lítiovo-iónovom akumulátore“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho bakalárskej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej bakalárskej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto bakalárskej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, predovšetkým som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Zb., aj s možnými trestnoprávnymi dôsledkami vyplývajúcimi z ustanovení časti druhej, hlavy VI. diel 4 Trestného zákoníka č. 40/2009 Zb.

V Brne dňa 29. mája 2019

.....

Samuel Živčic, podpis

POĎAKOVANIE

Ďakujem vedúcemu bakalárskej práce Ing. Jiřímu Libichovi, Ph.D. za účinnú metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc a ďalšie cenné rady pri spracovaní práce.

V Brne dňa 29. mája 2019

.....

Samuel Živčic, podpis

OBSAH

ÚVOD	8
1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY	9
1.1 Galvanický článok	9
1.2 Elektrolytický článok	10
1.3 Primárne články	11
1.4 Sekundárne články	11
2. HISTÓRIA AKUMULÁTOROV	12
2.1 Históriaobecne	12
2.2 História Li-Ion batérií	13
2.3 Súčasný vývoj	14
3. LI-ION AKUMULÁTORY	15
3.1 Princíp činnosti	15
3.2 Porovnanie li-ion batérií s inými článkami	16
3.3 Výhody li-ion akumulátorov	17
3.4 Nevýhody li-ion akumulátorov	17
3.5 Interkalácia iónov lítia do zápornej elektródy	17
4. VRSTVA SEI	18
4.1 Vznik SEI vrstvy	18
4.2 Význam vrstvy SEI v akumulátore	19
4.3 Zloženie vrstvy SEI	19
5. GRAFIT	20
5.1 Štruktúrne vlastnosti prírodného grafitu	20
5.2 Elektrochemické vlastnosti prírodného grafitu	21
5.2.1 Hĺbka vniku iónov lítia do grafitu a zmena kapacity elektródy vplyvom objemových zmien štruktúry grafitu	21
5.2.2 Kapacita a výpočet teoretickej hodnoty kapacity zlúčeniny LiC_6	22
5.2.3 Nevratná kapacita a Coulombická účinnosť	23
5.3 Formy grafitu	24
5.3.1 Žilový grafit	24
5.3.2 Vločkový grafit	25
5.3.3 Amorfný grafit	26
5.3.4 Syntetický grafit	26
5.3.5 Expandovaný grafit	27

6. VPLYV TECHNOLOGICKÝCH PARAMETROV NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ZÁPORNEJ ELEKTRÓDY V LI-ION AKUMULÁTORE	28
6.1 Vplyv tlaku na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy	28
6.2 Vplyv hrúbky vrstvy na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy	30
7. VÝROBA ZÁPORNÝCH ELEKTRÓD A ZLOŽENIE LI-ION AKUMULÁTOROV V LABORATÓRIU	31
7.1 Zloženie elektródovej zmesi	31
7.2 Postup pri výrobe elektródovej zmesi	32
7.3 Nanosenie elektródovej zmesi	33
7.4 Vysekávanie a lisovanie záporných elektród	34
7.5 Sušenie elektród	36
7.6 Kompletizácia li-ion akumulátorov	36
8. POUŽITÉ MERACIE TECHNIKY, MERACÍ POSTUP A STANOVENIE KAPACÍT A PRÚDOV PRI MERANIACH	38
8.1 OCV (Open Circuit Voltage)	38
8.2 GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitations)	38
8.3 RC (Rate Capability)	40
8.4 Merací postup	40
8.5 Stanovenie kapacít elektród a prúdov pri samotných meraniach	41
9. VÝSLEDKY MERANÍ V PODOBE GRAFOV	43
9.1 Záporná elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm ² s hrúbkou nanesej vrstvy 80 μm. 43	
9.2 Záporná elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm ² s hrúbkou nanesej vrstvy 80 μm 47	
9.3 Záporná elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm ² s hrúbkou nanesej vrstvy 200 μm 51	
9.4 Záporná elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm ² s hrúbkou nanesej vrstvy 200 μm.	55
10. VYHODNOTENIE A POROVNANIE VÝSLEDKOV	59
11. ZÁVER	64
ZDROJE POUŽITEJ LITERATÚRY	65
PRÍLOHA 1	69
PRÍLOHA 2	70
PRÍLOHA 3	71

ÚVOD

Akumulátor inak nazývaný aj ako batéria je zariadenie, ktorého činnosť je založená na transformácii chemickej energie na energiu elektrickú alebo naopak. Typicky je zložená z niekoľko vzájomne prepojených elementárnych jednotiek, nazývaných články. Je to teda komplexný systém. Energetické výstupy elementárneho článku sú obmedzené jednak použitými materiálmi, ale aj rôznymi technologickými parametrami, či výrobným procesom. Každý článok dokáže transformovať len určité množstvo chemickej energie na tú elektrickú resp. naopak. Typicky sú jednotlivé články vzájomne prepojené a tak celkový zisk odoberanej alebo dodávanej energie je oveľa vyšší. Lítiovo-iónové akumulátory patria v súčasnosti medzi najpoužívanejšie.

Typicky sa vnútorná štruktúra elektrochemického článku skladá z dvoch elektród (katódy a anódy), ktoré sú ponorené do roztoku elektrolytu. Medzi elektródami je umiestnený separátor. Na anóde dochádza k oxidácii, vtedy elektróda odovzdáva elektróny a na katóde dochádza k redukcii, kedy elektróda prijíma elektróny. Pohybom elektrónov vzniká prúd. Elektrolyt prenáša ióny príslušného kovu a separátor zabraňuje skratu pričom umožňuje iónom prechod. V tom spočíva všeobecne známy princíp činnosti akumulátorov. Elektrochemické články sa rozdeľujú do viacerých skupín. Medzi najznámejšie patria galvanické a elektrolytické. Ďalšiu skupinu tvoria primárne a sekundárne články.

Akumulátory ako také si počas svojej histórie prešli dlhým vývojom. V tejto práci je samostatná kapitola venovaná práve ich histórii. V súčasnosti, medzi najčastejšie kladené požiadavky na batérie je dosahovanie ich čo najvyššej kapacity, teda schopnosti uchovať čo najväčšie možné množstvo náboja, prípadne ho potom vydať v čo najkratšom možnom čase alebo ho uchovať čo najdlhší čas. Tieto požiadavky závisia na konkrétnej, aplikácii v ktorej má byť daný akumulátor použitý. Používanie vysokých nabíjajúcich prúdov skracuje nabíjací čas a taktiež vyššie vybíjacie prúdy dokážu spolu s dostatočným napätím dodať vyšší výkon. Vyššie prúdy však viacej zaťažujú použitý elektródový materiál, ako aj ďalšie komponenty batérie, čo môže viesť k skráteniu životnosti prípadne zničeniu takéhoto akumulátora. V súčasnej dobe je preto snahou vyvinúť materiál, ktorý tieto požiadavky dokáže splniť. Používanie vyšších prúdov je žiadané hlavne v neustále sa rozvíjajúcom odvetví elektromobilov s cieľom skrátiť nabíjací čas na čo možno najmenšiu hodnotu.

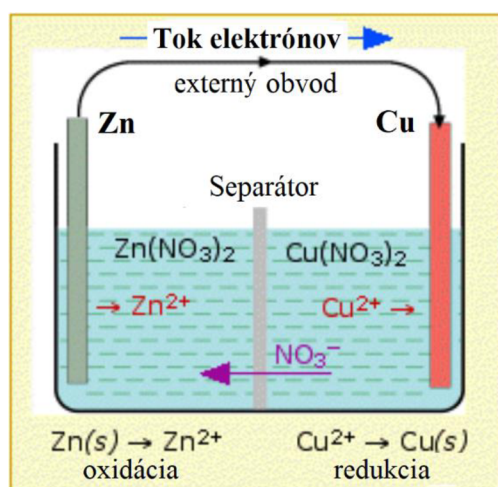
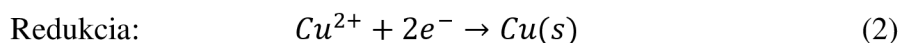
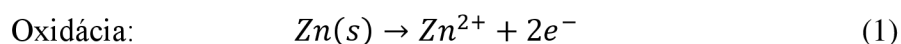
Cieľom tejto bakalárskej práce je zoznámenie sa s problematikou predovšetkým li-ion akumulátorov a s elektrochemickými dejmi, ktoré v nich prebiehajú. Ďalším z cieľov je oboznámenie sa z grafitom, ako aktívnym materiálom zápornej elektródy a preskúmať jeho elektrochemické vlastnosti. Praktická časť práce sa zameriava na výrobu záporných elektród a následne meraniami na nich s cieľom zistiť vplyv technologických parametrov, konkrétne lisovacieho tlaku a hrúbky nanesej vrstvy elektródovej hmoty na elektrochemické vlastnosti prírodného grafitu.

1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Elektrochemické články, inak nazývané aj ako batérie, sú zariadenia, ktoré produkujú elektrický prúd, resp. elektrickú energiu z energie, ktorá bola vydaná spontánnou oxidačno-redukčnou (redoxnou) reakciou. Elektrochemické články sa typicky skladajú z dvoch elektród nazývaných katóda a anóda. Obidve elektródy sú ponorené v roztoku nazývanom elektrolyt, ktorý obsahuje voľne sa pohybujúce ióny. Katóda je definovaná ako elektróda na ktorej dochádza k redukcii. Anóda je elektródou kde dochádza k oxidácii [1]. Elektróda pri oxidácii odovzdáva elektróny a pri redukcii naopak elektróny získava [2].

1.1 Galvanický článok

Je elektrochemický článok, ktorý produkuje elektrickú energiu vid' obr. 1. Galvanický článok sa skladá z 2 elektród spojených vodičom a obsahuje roztok. Typicky je katóda tvorená meďou a anóda tvorená zinkom, pričom každá z nich je ponorená do roztoku, ktorý obsahuje rozpustenú soľ odpovedajúceho kovu. Obidva roztoky oddeľuje porézna bariéra (separátor), ktorá zabraňuje zmiešaniu roztokov, ale zároveň umožňuje iónom prechod. Ak prepojíme elektródu tvorenú zinkom s elektródou tvorenou meďou pomocou kovového vodiča, prebytočné elektróny ktoré zostali po uvoľnení iónov zinku (Zn^{2+}) zo zinkovej elektródy by mali byť schopné prúdiť skrz externý obvod a následne do medenej elektródy, kde by mali byť doručené k iónom medi (Cu^{2+}), ktoré sa stávajú "vybitými", teda sú transformované na atómy medi na povrchu medenej elektródy. Na ľavej elektróde (anóde) dochádza k oxidácii a na pravej elektróde (katóde) k redukcii [3].



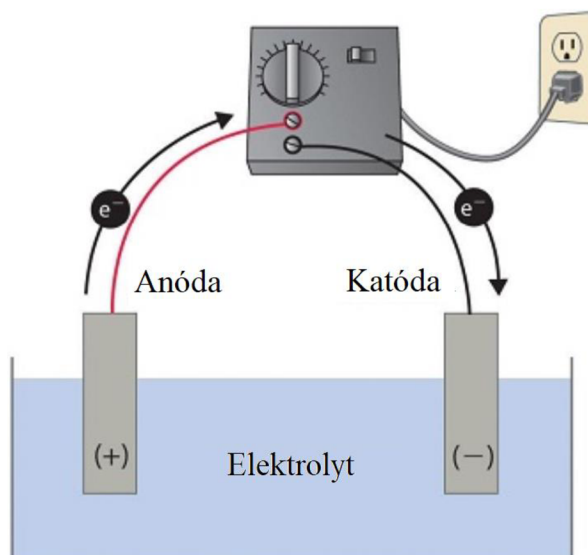
Obr. 1: Galvanický článok [3]

Galvanický článok prevádza chemickú energiu na elektrickú energiu. Redoxná reakcia je spontánna a spôsobuje produkciu elektrickej energie. V prípade tohto článku anóda je zápornou a katóda je kladnou elektródou [4].

1.2 Elektrolytický článok

Elektrolytický článok je veľmi podobný tomu galvanickému, avšak v niektorých aspektoch sa od seba líšia. V prípade elektrolytického článku sa tok elektrónov môže obrátiť do proti smeru v porovnaní so spontánnou reakciou ktorá sa deje v článku galvanickom ale definícia katódy a anódy zostáva rovnaká. Teda oxidácia prebieha na anóde a redukcia na katóde. Elektrolytické články obsahujú navyše externý zdroj elektrickej energie, ktorý slúži k vytvoreniu potenciálového rozdielu medzi elektródami. Keďže došlo k vytvoreniu potenciálového rozdielu, potom dochádza k pohybu resp. toku elektrónov. Elektróny vstupujú zo zdroja do katódy, pretekajú skrz ňu a vychádzajú von prostredníctvom anódy, čím sa obvod uzatvorí. Tento tok elektrónov zapríčiňuje vznik nespontánnej redoxnej reakcie [4].

Elektrolytický článok sa od toho galvanického líši predovšetkým tým, že transformuje elektrickú energiu na chemickú energiu a teda elektrická energia je dodávaná pre iniciáciu chemickej reakcie. Obidve elektródy tohoto článku sú umiestnené v rovnakej nádobe v roztoku tvoreného tekutým elektrolytom, pričom anóda je kladnou a katóda zápornou elektródou [4].



Obr. 2: Elektrolytický článok [4]

1.3 Primárne články

Primárny článok je charakterizovaný tým, že po vybití sa nemôže znovu nabiť a musí sa po uplynutí životnosti zlikvidovať, chemická reakcia je nevratná. Ak elektrolyt v tomto článku nie je v tekutom stave, jedná sa o suché články. Vyznačujú sa vysokou energetickou hustotou, vysokou hodnotou vnútorného odporu, vysokou kapacitou a pomalým vybíjaním, sú jednoduché na použitie a nie sú príliš drahé [5]. Do skupiny primárnych článkov patria napríklad Zn-C batérie, alkalické batérie a lítiovo-mangánové batérie (Li-MnO₂) [6].

Pri vybíjaní primárnych článkov dochádza k poklesu napätia takmer lineárne. Takéto články nie sú vhodné pre použitie v zariadeniach, kde je potrebné relatívne vysoké napätie. Primárne články sú z dôvodu nízkej ceny obzvlášť vhodné pre použitie všade tam, kde požiadavky na energiu nie sú veľmi vysoké a kde zariadenia pre svoju prevádzku nevyžadujú vysokú úroveň energie, ale potrebujú iba konštantné napätie. Ďalej sú využiteľné v aplikáciách, kde sa proces nabíjania stáva nepraktickým, prípadne nemožným. Takéto články možno často nájsť napríklad v náramkových hodinkách, diaľkových ovládačoch, detských hračkách a podobne [5].

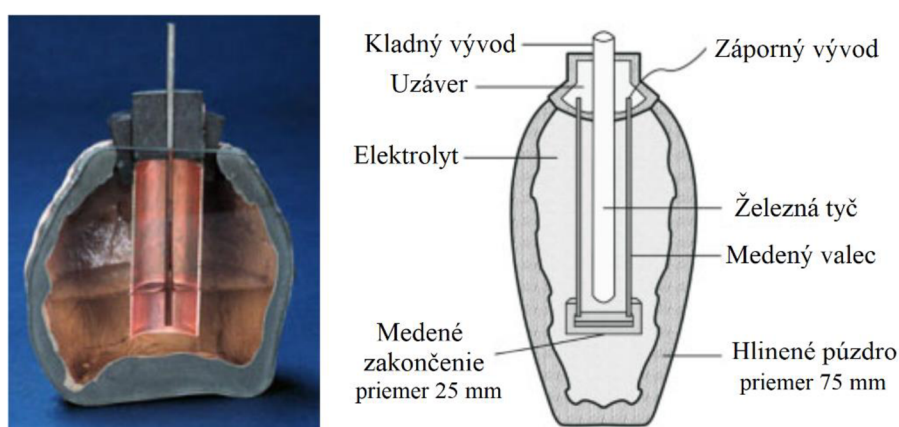
1.4 Sekundárne články

Sekundárny článok je charakterizovaný tým, že po vybití sa môže opätovne nabiť, to znamená, že chemická reakcia je vratná. Princíp činnosti sekundárneho článku je rovnaký ako primárneho, teda elektrická energia vzniká prostredníctvom chemickej reakcie medzi anódou, katódou a elektrolytom, avšak rozdiel je v chemickom zložení článkov, ktoré sa nachádzajú v batériách. Keď negatívne nabité ióny (od anódy) prejdú k pozitívnej strane batérie (ku katóde) batéria je nabitá. Pričom po pripojení externého zdroja napätia k sekundárnemu článku nastáva opačný proces – záporne nabité ióny sa vrátia na negatívnu stranu batérie a môžu sa opäť použiť. V tom spočíva princíp nabíjateľných batérií. Taktiež sekundárne články majú na rozdiel od primárnych menší vnútorný odpor [5]. Dá sa teda predpokladať, že tieto články sú schopné dodávať vyšší prúd pripojenému zariadeniu. Najstaršou dobíjateľnou batériou je olovnatá batéria. Avšak ďalšie používané batérie sú: lithium-ion (Li-Ion), nikel-metal hydrid (NiMH) a nikel-kadmium (NiCd) [6].

2. HISTÓRIA AKUMULÁTOROV

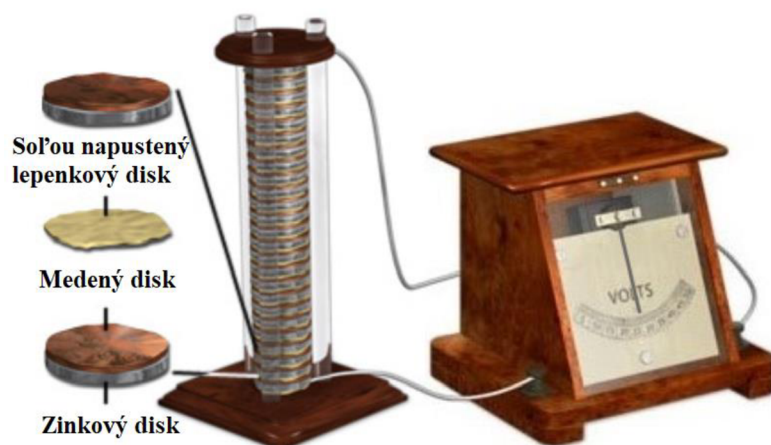
2.1 História obecné

Nemožno s určitou povedať kedy presne bola prvá batéria vynájdená alebo skonštruovaná. Ako jedna z prvých možných batérií sa javí Parthská batéria, objavená pracovníkmi počas výstavby železnice v blízkosti Bagdadu v roku 1936. Verí sa, že je okolo 2000 rokov stará. Tento objekt je tvorený hlinenou nádobou, pričom jej vnútro bolo vyplnené roztokom octu do ktorého bola vložená železná tyč obklopená medeným valcom. Zariadenie produkovalo 1,1 V až 2 V [7]. Batéria je znázornená na obr. 3.



Obr. 3: Parthská batéria [7]

Nie je však isté či Parthská batéria bola skutočne zdrojom energie. Je možné, že toto zariadenie bolo použité na galvanické pokovovanie pridaním vrstvy zlata alebo iných drahých kovov na povrch. Archeologické dôkazy naznačujú, že Babylončania boli prvými, ktorí objavili a používali galvanickú techniku pri výrobe šperkov pomocou elektrolytu založeného na hroznovej šťave [7]. V roku 1800 Alessandro Volta vytvoril prvú novodobú batériu, keď skonštruoval zariadenie známe ako napäťová kopa. Kopa bola vyrobená zo zinkových a medených dosiek, pričom medzi každou doskou bol priestor vyplnený buď octom, navlhčenými kúskami kože so slanou vodou, či lepenkou. Dosky sa potom vrstvil v striedavom poradí. Kopa vyzerala ako množstvo mincí a dokázala vytvoriť konštantný tok elektrickej energie [8]. Voltova napäťová kopa je na obr. 4.



Obr. 4: Napät'ová kopa [9]

2.2 História Li-Ion batérií

Jedným z prvých priekopníkov, ktorý vyvíjal lítiové batérie bol G.N.Lewis v roku 1912. Ale až od začiatku sedemdesiatych rokov 20.storočia sa prvé nenabíjateľné lítiové batérie stali komerčne dostupnými. Pokusy o vývoj dobíjateľných lítiových batérií nasledovali v osemdesiatych rokoch 20. storočia, ale zlyhali kvôli nestabilite kovového lítia použitého ako anódový materiál [10].

Po úvodnej analýze nabíjateľných li-ion batérií sa zistilo, že zmeny spôsobené cyklickými dejmi na lítiovej elektróde viedli k potenciálnemu nebezpečenstvu vzniku požiaru. Tieto zmeny, ktoré sú bežnou súčasťou opotrebenia, znižujú tepelnú stabilitu článkov, čo zapríčiňuje nekontrolovateľné teplotné podmienky. V prípade, že tieto podmienky nastanú, teplota článku rapídne rastie až k bodu tavenia lítia, čo vedie k násilnej reakcii a možnej deštrukcii článku. Táto nechcená reakcia sa objavila vo významnom množstve nabíjateľných lítiových batérií odoslaných do Japonska a museli byť stiahnuté späť v roku 1991, pretože z batérie v mobilnom telefóne unikali horľavé plyny, a tak zapríčinila popáleniny jej vlastníkovi [11]. Prirodzená nestabilita lítiového kovu obzvlášť počas nabíjania posunula výskum na nekovové riešenie použitím lítiových iónov [10].

Napriek tomu, že lítiové ióny majú o niečo nižšiu energetickú hustotu než lítiový kov, lítiový ión je vnútorne bezpečný za predpokladu, že sa dodržia určité bezpečnostné opatrenia počas procesu nabíjania a vybíjania. Výsledkom týchto inovácií spoločnosť Sony vyrobila a predala prvú li-ion batériu pre komerčné použitie v roku 1991. V súčasnosti oblasť okolo li-ion batérií je najrýchlejšie sa rozvíjajúca a najzaujímavejšia [11].

2.3 Súčasný vývoj

Trhová sila silno pôsobí na výrobcov li-ion batérií. Neustály záujem je predovšetkým o navyšovanie kapacity a energie akumulátorov, pri znižovaní nákladov pre splnenie požiadaviek na znižovanie emisií skleníkových plynov. Práve preto sa vyvíjajú vozidlá s výhradne elektrickým pohonom. Cieľom je nahradiť ropu a energetické úložiská [12]. Z dôvodu relatívne vysokej ceny lítia a jeho nedostatku, je vývoj nútený hľadať a vyvíjať alternatívy k li-ion batériám. V súčasnosti sa vývoj zameriava na nový typ sekundárnych batérií. Konkrétne sa jedná o sodíkovo-iónové batérie.

Sodíkovo-iónové batérie majú rovnako ako li-ion batérie 2 elektródy (katódu a anódu). Princíp ich činnosti je rovnaký ako v prípade li-ion batérií, avšak tu sa využívajú ióny sodíka na prenos náboja. Ako je známe, anódy pri li-ion batériách sú tvorené vrstvami grafitu. Ióny lítia sa môžu jednoducho zabudovať do grafitovej štruktúry pri procese nabíjania a opustiť ju pri procese vybíjania kvôli ich malej veľkosti. U sodíkovo-iónových batériách však nastáva problém. Ióny sodíka dokážu prejsť do grafitovej štruktúry pri procese nabíjania ale nedokážu ju opustiť pri vybíjaní. Je to spôsobené ich väčšou veľkosťou resp. väčším objemom. Ďalšou nevýhodou týchto batérií je, že sú ťažšie ako li-ion akumulátory. Ich hlavná výhoda spočíva v cene a dostupnosti [13].

3. LI-ION AKUMULÁTORY

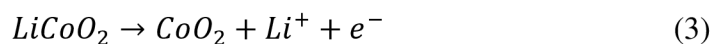
To ako li-ion batéria pracuje a čo sa v nej deje závisí predovšetkým na pohybe lítiových iónov v jej vnútri. Ióny sa pohybujú jedným smerom pri procese nabíjania batérie (vtedy batéria absorbuje elektrickú energiu) a taktiež opačným smerom pri procese vybíjania batérie (vtedy batéria dodáva elektrickú energiu) [14].

3.1 Princíp činnosti

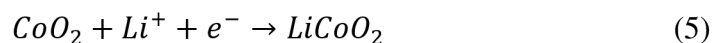
Nabíjateľné li-ion batérie rovnako ako ostatné druhy batérií sú vyrobené z jedného alebo viacerých článkov. Li-ion batérie sa skladajú z kladnej elektródy (katódy), zápornej elektródy (anódy) a elektrolytu, ktorý slúži na prenos lítiových iónov. Katóda je tvorená oxidom kovu lítia a anódu tvorí porézny uhlík. Vo veľkom množstve li-ion batérií je katóda pokrytá hliníkovým prúdovým kolektorom, anóda pokrytá medeným prúdovým kolektorom a elektrolyt tvorí soľ lítia v organickom rozpúšťadle. Medzi používané lítne soli patria: LiPF_6 , LiClO_4 , LiBC_4O_8 , LiBF_4 . Tie sú rozpustné v zmesi etylén-karbonátu (EC), dimethyl-karbonátu (DMC), diethyl-karbonátu (DEC) a ethylmethyl-karbonátu (EMC). Počas vybíjania, ióny prúdia od anódy ku katóde skrz elektrolyt a separátor. Nabíjaním sa obráti smer a ióny začnú prúdiť z katódy k anóde [10] [15]. V tom spočíva princíp činnosti li-ion batérií. Na obrázku č. 5 je principiálne znázornený li-ion článok pri procese nabíjania a vybíjania, kde anóda je tvorená grafitom (C_6) a katóda kobaltitanom lítnym (LiCoO_2).

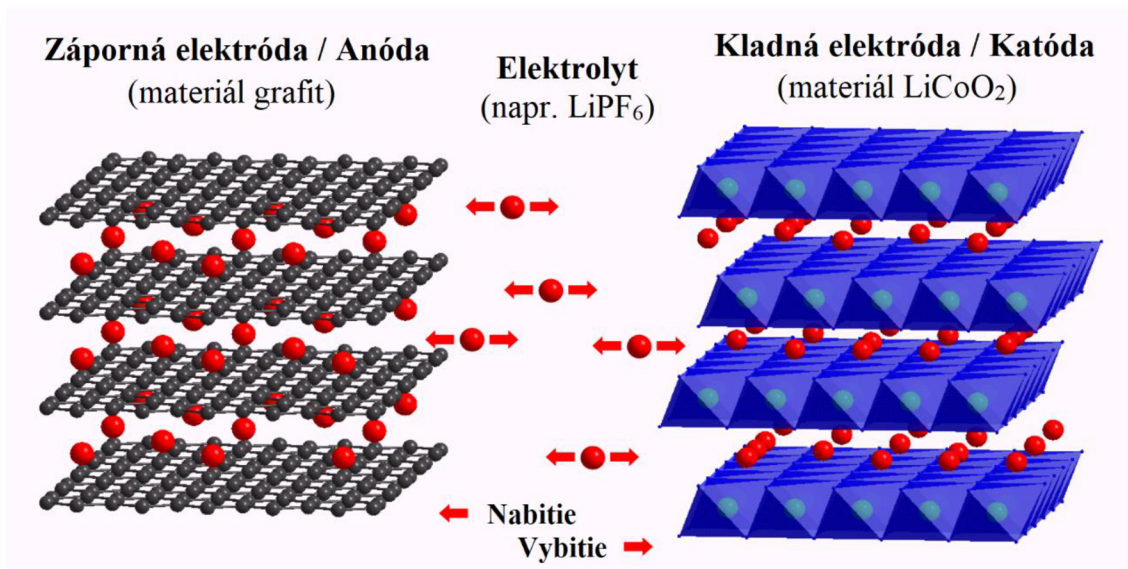
Obidve elektródy li-ion akumulátora sú tvorené kolektorom, na ktorom je nanosená interkalačná zlúčenina, ktorá dokáže prijať lítiové ióny do svojej štruktúry [16]. Kolektor zápornej elektródy býva tvorený meďou, pretože jej elektrochemický potenciál je vysoký (0,337 V). Kolektor kladnej elektródy býva tvorený hliníkom pretože má nízky elektrochemický potenciál (-1,66 V). Jednotlivé elektrochemické deje, prebiehajúce v článku počas nabíjania a vybíjania popisujú rovnice (3), (4), (5) a (6) [17].

Pri procese nabíjania, dochádza na kladnej elektróde k oxidácii (3) a na zápornej k redukcii (4):



Pri procese vybíjania, dochádza na kladnej elektróde k redukcii (5) a na zápornej k oxidácii (6):





Obr. 5: Princíp li-ion článku [18]

3.2 Porovnanie li-ion batérií s inými článkami

Dlhé roky nikel-kadmiové (NiCd) batérie boli jedinými vhodnými batériami do prenosných zariadení pre každodenné použitie. Až začiatkom deväťdesiatych rokov 20. storočia prišla konkurencia v podobe NiMH a Li-ion batérií [19]. Tieto 3 druhy akumulátorov sú zastúpené v najväčšej miere a preto v porovnaní figurujú práve oni.

Energetická hustota li-ion článku je typicky dvojnásobne vyššia než pri štandardnom nikel-kadmium článku. Zaťažovacie charakteristiky (pri vybití) li-ion článku sú relatívne dobré a správajú sa podobne ako pri akumulátore nikel-kadmium. Relatívne vysoké napätie jedného článku v li-ion akumulátore (3,6 V) umožňuje tomuto akumulátoru použiť v sebe iba jeden článok. Aj preto v súčasnosti veľa mobilných telefónov používa práve li-ion akumulátory. Batérie na báze niklu by potrebovali až tri 1,2 V články zapojené do série [19]. To by malo pravdepodobne za následok, že batéria by mala väčšie rozmery a ako je známe, odvetvie mobilných telefónov je oblasťou, kde sa miniaturizácia komponentov využíva vo veľkej miere kvôli úspore miesta, takže by to malo negatívny vplyv.

Najväčšia nevýhoda NiCd článkov je, že trpia tzv. pamäťovým efektom, pokiaľ sú vybité a nabíjajú do rovnakého stavu nabitia niekoľko krát. Batéria si "pamätá" bod v nabíjacom cykle, kde nabíjanie začalo, a počas nasledujúceho použitia batérie jej napätie zrazu klesne do bodu akoby sa batéria vybila. Avšak kapacita batérie sa podstatne neznižuje [20]. Tab. 1 porovnáva akumulátory podľa viacerých kritérií.

Tab. 1 Porovnanie akumulátorov [16]

Typ akumulátora	Li-Ion	NiCd	Ni-MH
Hustota energie [W/kg]	160	45	90
Napätie 1 článku	~3,6	1,2	1,2
Počet nabíjajúcich cyklov	500 - 2000	800 - 1500	500 - 1000
Samovybíjanie za mesiac	2 - 8 %	10 %	30 - 50 %
Pracovná teplota	-20 °C až 60 °C	-40 °C až 45 °C	-30 °C až 70 °C

3.3 Výhody li-ion akumulátorov [19]

- Vysoká energetická hustota – potenciál pre ešte vyššie kapacity.
- Relatívne nízke samovybíjanie – samovybíjanie je menšie než u polovice batérií založených na nikle.
- Malá údržba – nie je potrebné pravidelné vybíjanie, nie je tam žiadna pamäť.
- Špeciálne články môžu poskytovať veľmi vysoký prúd aplikáciám ako je napr. elektrické náradie.
- Neobsahujú toxické látky.
- Nemajú pamäťový efekt.

3.4 Nevýhody li-ion akumulátorov [19]

- Vyžadujú ochranný obvod na udržiavanie napätia a prúdu v bezpečných medziach.
- Prepravné obmedzenia – zásielka väčších množstiev môže podliehať regulačnej kontrole.
- Drahá výroba – asi o 40 % v porovnaní s NiCd.
- Rýchle starnutie – aj keď sa nepoužívajú.

3.5 Interkalácia iónov lítia do zápornej elektródy

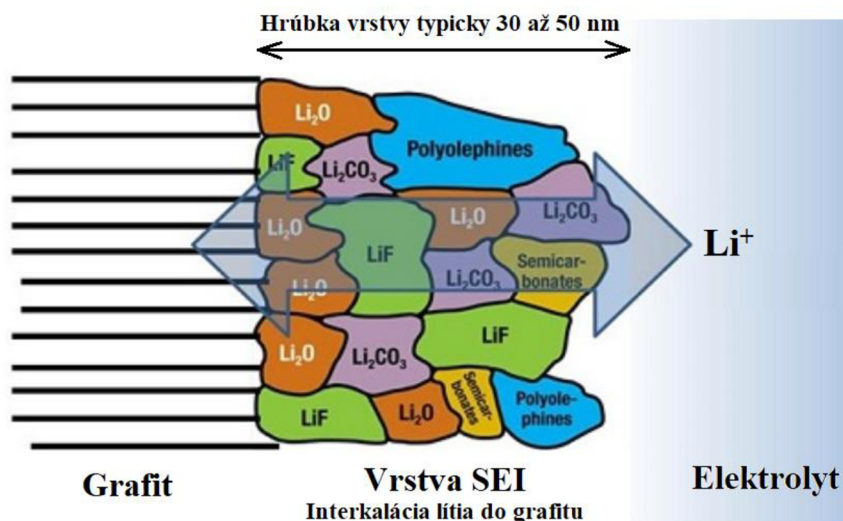
V li-ion akumulátoroch sa používajú čiastočky uhlíka v zápornej elektróde, ktoré vytvárajú základ pre interkaláciu lítiových iónov, vtedy ich anóda bude schopná dobre ukladať vo svojej štruktúre. Uhlík sa tiež využíva to určitej miery aj na kladnej elektróde z dôvodu zvýšenia jej elektrickej vodivosti. Grafity sú pravdepodobne najbežnejšie kryštalické štruktúry uhlíka používané práve v li-ion batériách. Lítiové ióny obsiahnuté v elektrolyte vstupujú medzi základné roviny grafitu, z ktorého je tvorená anóda počas procesu nabíjania. Vzďialenosť medzi grafitovými rovinami sa zväčšuje o približne 10 % kvôli tomu, aby lítiové ióny mali dostatok miesta a dokázali sa stať súčasťou grafitovej štruktúry. Počas procesu vybíjania sú lítiové ióny odoberané zo štruktúry anódy a vracajú sa späť do elektrolytu [21]. Grafitové roviny sú zrejmé z obr. 7.

4. VRSTVA SEI

Skratka SEI znamená Solid Electrolyte Interphase, čo v preklade znamená pevná elektrolytická medzifázová vrstva. SEI sa nachádza v li-ion batériách [22]. Vrstva SEI v podstate tvorí rozhranie medzi anódou a elektrolytom.

4.1 Vznik SEI vrstvy

SEI vzniká počas prvého nabíjacieho cyklu li-ion batérie, kedy dochádza k rozkladu elektrolytu na povrchu anódy. Tento proces sa nazýva formátovanie. Následkom tohoto javu sa na jej povrchu vytvorí pasívna vrstva, ktorá sa skladá z organických a anorganických produktov rozkladajúceho sa elektrolytu. Formovanie SEI vrstvy môže pokračovať až do niekoľkých cyklov. To však závisí na množstve faktorov ako napr. povahe a zložení elektrolytu alebo charaktere prísad obsiahnutých v elektrolyte. Hrúbka SEI sa môže pohybovať od stoviek pikometrov po desiatky nanometrov, avšak je ťažké ju zmerať, pretože niektoré z jej zložiek sú čiastočne rozpustné v elektrolyte. Vrstvou môžu prechádzať ióny lítia avšak elektróny prejsť nemôžu. Vytvorením tejto vrstvy sa spotrebuje asi 15 až 45 % celkovej kapacity batérie. Množstvo kapacity spotrebovanej pri vytvorení SEI vrstvy závisí na ploche medzi elektródou a elektrolytom. Čím je táto plocha väčšia, tým väčšia musí byť plocha SEI vrstvy a tým je aj väčšia spotrebovaná kapacita batérie [23] [17].



Obr. 6 Vrstva SEI na povrchu zápornej elektródy [24]

4.2 Význam vrstvy SEI v akumulátore

SEI vrstva na zápornej elektróde plní dôležité úlohy pri činnosti lítiovo-iónových akumulátorov. Medzi jednu z najdôležitejších možno považovať schopnosť zabrániť redukcii lítiových katiónov obsiahnutých v elektrolyte. Vrstva teda uchováva elektrónový náboj v zápornej elektróde. Treba však poznamenať, že počas procesu vzniku vrstvy, dochádza jej vplyvom k spotrebovávaniu a nevratným spôsobom naviazaniu časti lítia, čoho následkom je znižovanie, resp. strata kapacity celého akumulátora. V prípade veľmi vysokého zaťaženia batérie, môže dôjsť vplyvom vysokej prúdovej hustoty k porušeniu vrstvy SEI. Tá sa znovu začne formovať, avšak sa budú spotrebovávať ďalšie lítiové ióny a znižovanie kapacity článku bude pokračovať. SEI vrstva sa ďalej vyznačuje tým, že po jej sformovaní tvorí bariéru medzi anódou a elektrolytom. Jej vplyvom sa zabezpečuje stabilné rozhranie elektróda-elektrolyt. Vrstva taktiež zabraňuje v pokračovaní rozkladu elektrolytu ako tomu bolo pri formovaní vrstvy. Kompozícia, hrúbka, morfológia a hustota SEI vrstvy výrazne ovplyvňujú výkon celej batérie [25].

Z poznatkov vyplýva, že SEI vzniká počas prvého nabíjacieho cyklu na povrchu anódy (grafitu) a po jej vytvorení sa skrz ňu nemôžu pohybovať elektróny ale iba ióny lítia. Elektróny totiž chránia grafit pred opätovným vnikom molekúl rozpúšťadiel elektrolytu [26]. SEI vrstva teda zabraňuje opätovnému vniku molekúl rozpúšťadiel a tým k odlupovaniu grafitu [23]. Táto vrstva teda výrazne ovplyvňuje mechanické vlastnosti anódy. Možno predpokladať, že čím bude SEI vrstva hrubšia, tým bude elektróda mechanicky pevnejšia a odolnejšia.

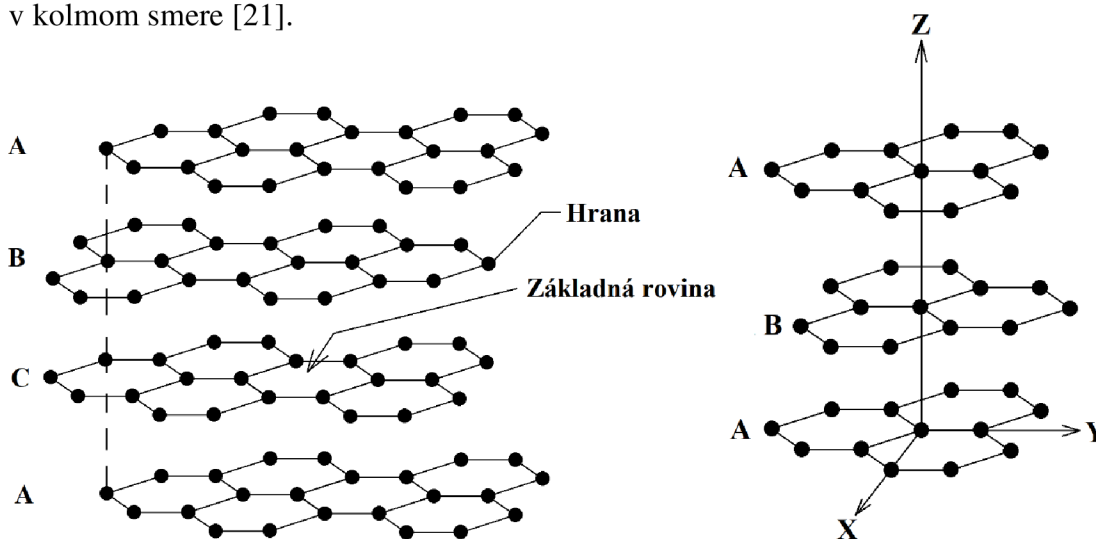
4.3 Zloženie vrstvy SEI

Vrstva SEI ako možno vidieť na obr. 6, sa skladá z mnohých zložiek, ktoré vznikli po rozklade elektrolytu, pričom má viacero organických a anorganických vrstiev. Tenké vrstvy blízko elektródovému povrchu sa skladajú z anorganických lítiových zlúčenín, ako napr. Li_2O , Li_2CO_3 a LiF . Vrstvy ďalej od elektródy (bližšie k elektrolytu) obsahujú hlavne oligoméne organické zlúčeniny ako napríklad semikarbonáty a polyolefíny [27]. Rozpúšťadlá, ktoré sú obsiahnuté v elektrolyte a taktiež lítiová soľ ovplyvňujú zloženie SEI vrstvy [17]. V súčasnosti sa v li-ion batériách využívajú rozpúšťadlá, ktoré sú v mnohých prípadoch tvorené zmesou ethylén-karbonátu (EC) z jedným alebo viacerými lineárnymi karbonátmi. Do skupiny lineárnych karbonátov patrí napríklad dymethyl-karbonát (DMC). Vyznačujú sa tým, že majú nízky bod varu, nízku viskozitu a nízku dielektrickú konštantu. Po ich zmiešaní s EC môžu vytvárať homogénne zmesi v akomkoľvek pomere, pričom výsledné elektrolyty získajú výhodu vo forme potlačenia teploty topenia vplyvom prítomného EC ako aj výhodu v podobe nízkej viskozity resp. vyššej iónovej vodivosti vplyvom prítomnosti DMC [28].

5. GRAFIT

5.1 Štruktúrne vlastnosti prírodného grafitu

Grafit je najrozšírenejšou prírodnou modifikáciou uhlíka. Štruktúra grafitu sa skladá z uhlíkových atómov usporiadaných v hexagonálnych (šesťuholníkových) prstencoch, ktoré sú navzájom prepojené a naskladané do vrstiev. Jednotlivé vrstvy sú spojené len veľmi slabými van der Waalsovými silami. Naskladané uhlíkové vrstvy sú usporiadané do zvyčajnej ABAB sekvencie, to platí pre hexagonálny grafit. Existuje aj vrstvomá sekvencia ABCABC avšak tá sa vyskytuje menej často (zvyčajne len niekoľko percent), v takomto usporiadaní sa jedná o rombohedrálny grafit. Sekvencie popisujúce usporiadanie grafitových vrstiev sú znázornené na nasledujúcich obrázkoch. Grafit má dva rozdielne povrchy. Sú to hrany a základná rovina. Fyzikálne vlastnosti grafitu sú vysoko anizotropné, práve kvôli jeho kryštalografickej štruktúre. Napríklad elektrická vodivosť v rovnobežnom smere so základnou rovinou je okolo 100-krát vyššia, než v kolmom smere [21].



Obr. 7: Rombohedrálny grafit (vľavo), sekvencia ABCABC, Hexagonálny grafit (vpravo) ABAB [21]

Ako vidieť z každého atómu uhlíka v danej grafitovej vrstve tvorí väzbu s tromi ďalšími atómami. Tieto väzby sa nazývajú kovalentné. Atóm uhlíka má 4 valenčné elektróny, tri z nich sú použité k vytvoreniu spomenutých kovalentných väzieb. Štvrtý valenčný elektrón sa nezúčastňuje kovalentných väzieb a teda pri pôsobení elektrického poľa sa môže jednoduchým spôsobom odpútať z valenčného elektrónového obalu atómu uhlíka. Tieto elektróny teda poskytujú grafitu elektrickú vodivosť. Vrstvomá štruktúra grafitu umožňuje klzavý pohyb paralelných grafitových rovín. Slabé väzby medzi rovinami stanovujú mäkkosť a samomazné vlastnosti grafitu [29]. Z týchto poznatkov možno usúdiť, že grafit má veľmi dobrú štepnosť a teda rozpad na jednotlivé vrstvy.

Vďaka vytváraniu kovalentných väzieb medzi atómami uhlíka a usporiadaním atómov do prstencov vznikajú grafitové roviny s veľkou plochou, ktoré držia pohromade veľmi pevne v smere osi X a Y. Nevýhodou je, že účinky van der Waalsových síl sú veľmi malé, čiže tieto pláty budú krehké a teda náchylné na zlomenie v osi Z. Okrem toho, že sa grafit používa ako materiál záporných elektród v li-ion akumulátoroch, bežne sa s ním môžeme stretnúť v ceruzkách, kde je tuha tvorená práve týmto materiálom.

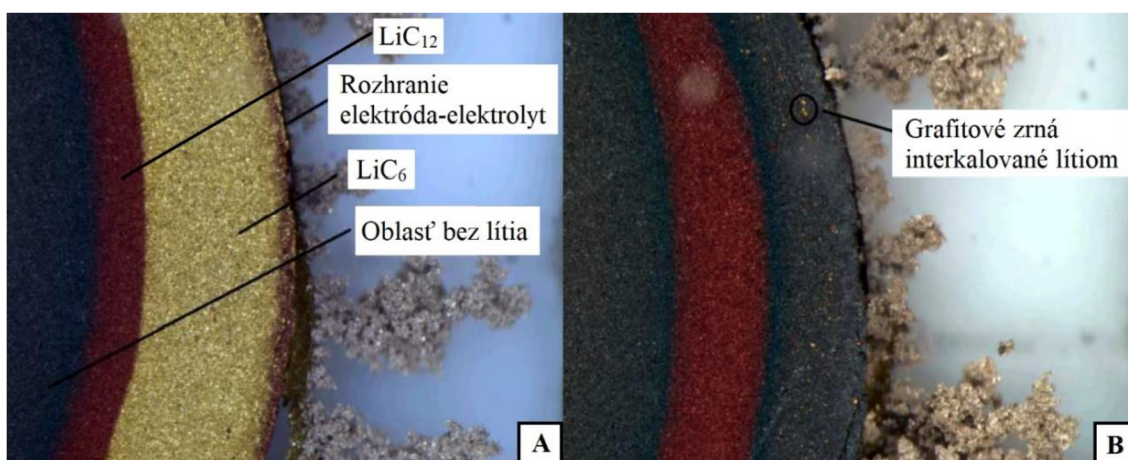
Ďalšie dôležité vlastnosti grafitu [29]:

- Vysoká teplota tavenia
- Nízka hustota (28 % z ocele)
- Nízka tvrdosť
- Najvyššia elektrická vodivosť spomedzi nekovových materiálov
- Vysoká tepelná vodivosť
- Schopnosť grafitu pracovať v teplotnom rozsahu od absolútnej nuly do 3500 °C v inertnej atmosfére

5.2 Elektrochemické vlastnosti prírodného grafitu

5.2.1 Hĺbka vniku iónov lítia do grafitu a zmena kapacity elektródy vplyvom objemových zmien štruktúry grafitu

Ako je už známe, pri nabíjaní li-ion článku dochádza na anóde tvorenej prírodným grafitom k redukčným dejom. Elektróny sa pohybujú cez vonkajší obvod smerom od katódy k anóde, pričom dochádza k interkalácii (vniku) iónov lítia z elektrolytu medzi grafénové roviny anódy (vznik LiC_6). Pri vybíjaní je proces opačný. Na nasledujúcom obrázku je zobrazená anóda tvorená prírodným grafitom po nabití a po vybití [25].



Obr. 8: Rez elektródou: A) Anóda po nabití, B) Anóda po vybití [25]

Obr. 8 A) predstavuje štruktúru anódy v reze po jej nabití. Zlatú oblasť predstavuje zlúčenina LiC_6 , a hnedú až červenú oblasť zlúčenina LiC_{12} . Z tohto obrázku možno vyčítať, že smerom vľavo od rozhrania elektróda-elektrolyt je relatívne široká oblasť v ktorej je zhromaždená vysoká koncentrácia atómov lítia uložených v štruktúre grafitu (zlatá oblasť). Úroveň lítiacie grafitu však smerom vľavo klesá, to predstavuje oblasť hnedá až červená, čiže LiC_{12} a úplne vľavo je oblasť čierna, to predstavuje grafit do ktorého sa už nedostali žiadne atómy lítia [25]. Je teda zrejme že interkalačné schopnosti prírodného grafitu pri prijímaní atómov lítia do svojej štruktúry sú obmedzené.

Obr. 8 B) predstavuje štruktúru anódy v reze po jej vybití. Vidieť, že v grafitte ostali aj po deinterkalácii grafitové zrná s atómami lítia. Tieto čiastočky sa oddelili od elektródy v dôsledku zmeny svojho objemu, ktorá nastala vplyvom rýchlej deinterkalácie veľkého množstva atómov lítia. Keďže už nie sú tieto grafitové zrná v kontakte s okolitou štruktúrou, dochádza tým k nevratnej strate kapacity celej elektródy [25]. Z tohto poznatku možno vyvodíť záver, že pre zachovanie čo najvyššej kapacity článku je z dlhodobého hľadiska výhodné článok vybíjať resp. nabíjať pomaly, pretože pri pomalšom nabíjaní alebo vybíjaní (menšom prúde) budú mať grafénové roviny dlhší čas na zväčšenie alebo zmenšenie objemu kvôli interkalácii/deinterkalácii lítiových iónov, čiže nebude dochádzať k tak veľkým objemovým zmenám grafitových zrn a k tak veľkému pnutiu medzi jednotlivými zrnami. Toto pnutie by mohlo pri vysokom nabíjanom resp. vybíjanom prúde spôsobiť rozsiahle praskliny v celej štruktúre elektródy čo by malo obrovský dopad na jej kapacitu, prípadne by mohlo dôjsť k úplnému zničeniu elektródy.

5.2.2 Kapacita a výpočet teoretickej hodnoty kapacity zlúčeniny LiC_6

Kapacita je jedným z najdôležitejších parametrov posudzovaných pri analýze li-ion článkov. Kapacita závisí od použitého materiálu, v tomto prípade grafitu a môže byť definovaná ako schopnosť materiálu zhromaždiť, resp. uchovávať elektrický náboj vo svojej štruktúre. Označuje sa C alebo Q a jednotkou je mAh/g prípadne mAh . Súčasným trendom je neustále zvyšovanie kapacít batérií. Z vyššími kapacitami sa zvyšujú požiadavky na rýchlejšie nabíjanie, čo vedie k použitiu vyšších prúdov. Aj preto je práve prúd dôležitým parametrom ktorý súvisí s kapacitou. Ten je definovaný ako množstvo náboja za jednotku času. V tejto práci sa vyskytujú označenia pre veľkosti použitých prúdov ako napr. $0,2C$ či $1C$. Treba si uvedomiť čo vlastne tieto označenia vyjadrujú. Prúd o veľkosti $1C$ predstavuje 1-násobok kapacity batérie a jedná sa o hodinový prúd (za hodinu sa batéria nabije na plnú kapacitu a za hodinu sa úplne vybije). Prúd o veľkosti $0,2C$ predstavuje 0,2-násobok kapacity batérie (nabitie trvá 5 hodín a vybitie tiež 5 hodín). Ak má teda batéria kapacitu napr. 2500 mAh a má byť nabitá za 1 hodinu, použije sa prúd o veľkosti $1C$, teda $2,5 \text{ A}$. Ak má byť nabitá za 5 hodín použije sa prúd $0,2C$, teda $0,5 \text{ A}$. Ďalej nasleduje výpočet teoretickej hodnoty kapacity zlúčeniny LiC_6 (zlúčenina

grafitu a lítia). V podstate sa jedná o teoretickú kapacitu grafitu. Pri výpočte sa vychádza z 2. Faradayovho zákona [17].

$$Q_{teor.LiC_6} = \frac{n * F}{3600 * M} = \frac{n * q * N_A}{3600 * M} [mAh/g] \quad (7)$$

kde: n je počet elektrónov na jednu časticu (pre grafit je $n = 1$)
 F je Faradayova konštanta ($F = 96485,33$ [C/mol])
 M je molekulárna hmotnosť ($M = 72,064$ [kg/mol])
 q je merný náboj elektrónu ($q = 1,6022 * 10^{-19}$ [C])
 N_A je Avogadrova konštanta ($N_A = 6,022 * 10^{23}$ [1/mol])

Po dosadení hodnôt do vzorca (7) získavame hodnotu teoretickej kapacity LiC₆:

$$Q_{teor.LiC_6} = \frac{n * q * N_A}{3600 * M} = \frac{1 * 1,6022 * 10^{-19} * 6,022 * 10^{23}}{3600 * 72,064 * 10^{-3}} \doteq 372 [mAh/g] \quad (8)$$

5.2.3 Nevratná kapacita a Coulombická účinnosť

Nevratná kapacita číselne vyjadruje zníženie kapacity článku za konkrétny cyklus. Číže je to rozdiel medzi nabíjacou a vybíjacou kapacitou v rámci jedného cyklu, vid' obr. 9. Rovnice vyjadrujúce výpočet nevratnej kapacity sú (9) a (10). Vzťah medzi nabíjacou a vybíjacou kapacitou vyjadruje Coulombická účinnosť, vid' rovnica (11). Je to podiel vybíjacej a nabíjacej kapacity vyjadrený v %. Najvyššiu hodnotu nevratnej kapacity dosahuje článok spravidla pri jeho prvom cykle, kedy dochádza k formovaniu SEI vrstvy a nevratným spôsobom naviazaniu časti lítia, čo spôsobuje pokles kapacity, vid' kapitola 4. Zníženie strát kapacity sa dá dosiahnuť procesom lítiacie. Princíp spočíva v interkalácii lítia do štruktúry anódy ešte pred vznikom SEI vrstvy. Taktiež vrstva SEI s počtom nabíjaní nepatrne rastie a tým prispieva k postupnému znižovaniu kapacity [30] [31].

$$Q_{Nevratná} = Q_{NAB} - Q_{VYB} [mAh/g] \quad (9)$$

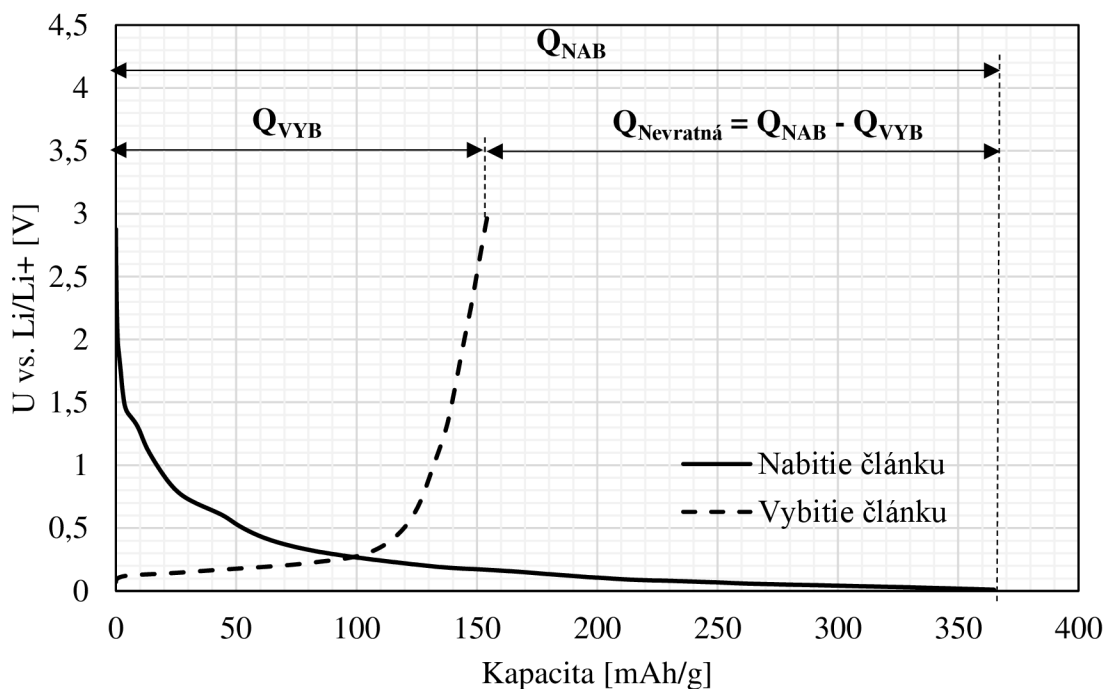
kde Q_{NAB} je nabíjacia kapacita
 Q_{VYB} je vybíjacia kapacita

Vyjadrenie nevratnej kapacity v [%]:

$$Q_{Nevratná} = \frac{Q_{NAB} - Q_{VYB}}{Q_{NAB}} * 100 [\%] \quad (10)$$

Rovnica pre výpočet Coulombickej účinnosti:

$$\eta_{Coulomb.} = \frac{Q_{VYB}}{Q_{NAB}} * 100 [\%] \quad (11)$$



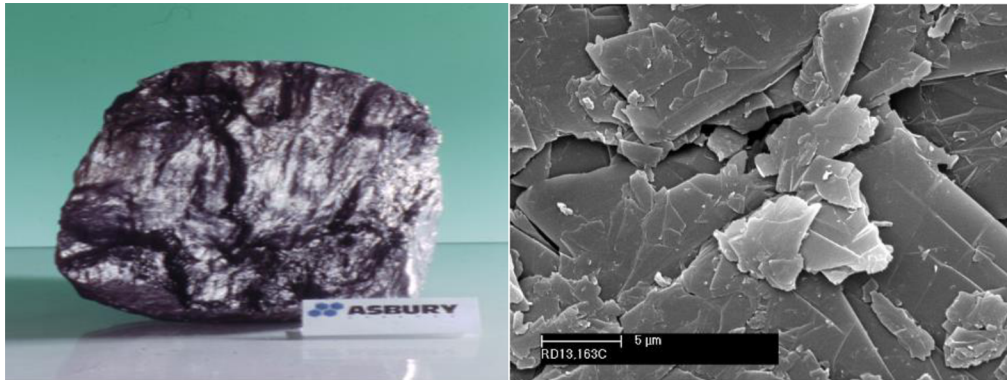
Obr. 9: 1. cyklus článku a viditeľný rozdiel v kapacitách vplyvom formovania SEI

5.3 Formy grafitu

5.3.1 Žilový grafit

Žilový grafit niekedy nazývaný aj ako hrudový je považovaný za najväčšiu, najhodnotnejšiu a najkvalitnejšiu formu prírodného grafitu. Tvorí sa z priameho ukladania tuhého grafitového uhlíka z podzemných kvapalín s vysokou teplotou. Ďalej je charakteristický vysokou teplotnou a elektrickou vodivosťou a taktiež má najvyšší stupeň súdržnej integrity s pomedzi všetkých druhov prírodných grafitov. Je dobre tvarovateľný a môže byť vyformovaný do pevných tvarov bez použitia prídavného spojiva [32].

Žilový grafit dostal názov podľa toho, že sa v prírode nachádza v žilách a prasklinách v uzavretej rudovej skale. Usadeniny žilového grafitu majú čistotu zvyčajne nad 90 %, pričom niektoré žilové grafity dosahujú 99,5 % grafitového uhlíka v stave nálezu. Typické žily merajú od centimetrov po takmer dva metre v hrúbke, pričom najčistejší materiál sa nachádza smerom k stredu žily, bez možnosti styku s okolitou horninou. Žilový grafit je ťažený na Srí Lanke a zároveň je to jediné miesto na svete kde sa žilový grafit ťaží pre komerčné účely [33].

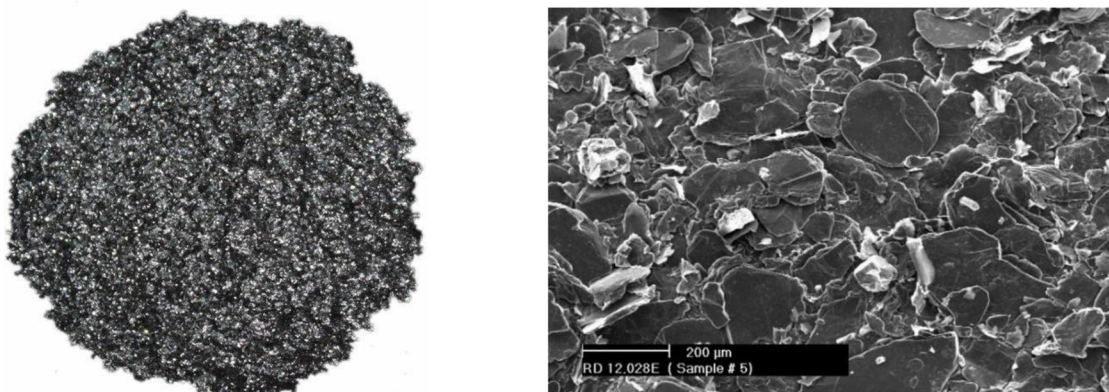


Obr. 10: Žilový grafit v prirodzenej forme vľavo, jeho zväčšená štruktúra vpravo [33]

5.3.2 Vločkový grafit

Vločkový grafit je pravdepodobne najznámejším predstaviteľom prírodných grafitových materiálov. Je najbežnejšie sa vyskytujúcou formou prírodného grafitu. Vyznačuje sa, už ako názov napovedá tvarmi, ktoré pripomínajú vločky alebo doštičky. V podstate všetky grafity majú vločkovitú morfológiu na určitom stupni, ale vo veľa prípadoch vločkový grafit má túto štruktúru bez ohľadu na veľkosť častíc. Vločkový grafit je považovaný za vysokokvalitný metamorfný minerál. Vytvára sa v prostredí s vysokou teplotou a tlakom. Grafitové vločky sa môžu vytvoriť pri tlaku 1 GPa a teplote 750 °C. Komerčne dostupné vločkové grafity sa líšia v čistote. Rozsah čistoty je od okolo 80 % uhlíka do viac než 99 % [34].

Prírodný vločkový grafit má najširší rozsah použitia a celkovo predstavuje približne 49 % spotreby prírodného grafitu. Primárne sa využíva pri výrobe brzdových obložení, batérií a palivových článkov. Medzi najväčších producentov vločkového grafitu vo svete patrí Čína, Brazília a Kanada [32].



Obr. 11: Vločkový grafit vľavo [35], jeho zväčšená štruktúra vpravo [34]

5.3.3 Amorfny grafit

Je uložený v najnižších úrovniach pod zemou, nižšie než ostatné prírodné grafity. Je to najhojnejšie sa vyskytujúca forma grafitu. Je vytváraný premenou predtým existujúcich antracitových uhoľných ložísk. Názov amorfny, sa vzťahuje na veľmi malú kryštálovú veľkosť častíc tohto grafitu, ktoré sú neviditeľné, pokiaľ nie sú zväčšené. Amorfny grafit má výrazne nižšiu cenu ako vločkový grafit, pričom tvorí okolo 50 % svetového trhu. Používa sa do lacnejších produktov. Čistota tohto grafitu sa pohybuje po rafinácií medzi 70 až 85 % uhlíka. Veľké ložiská sa nachádzajú v Číne, Mexiku a Spojených štátoch Amerických [32]. Amorfny grafit vid'. obr. 12



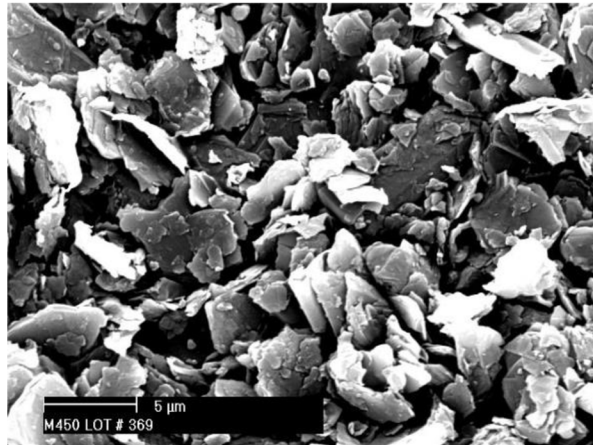
Obr. 12: Amorfny grafit (vľavo) [36], jeho zväčšená štruktúra vpravo [37]

5.3.4 Syntetický grafit

Nevyskytuje sa v prírode. Je vyrábaný procesmi vysoko-teplotného spracovania amorfnych uhlíkových materiálov. Na výrobu syntetického grafitu sa ako primárna surovina používa kalcinovaný ropný koks a uhoľný decht, ktoré sú zložené z vysoko grafitizovaných foriem uhlíka [38].

Výroba syntetického uhlíka je náročná. Z toho vyplýva, že existuje množstvo technologických krokov pre dosiahnutie finálneho produktu s požadovanými vlastnosťami. Jedným z dôležitých krokov pri výrobe je tzv. grafitizácia.

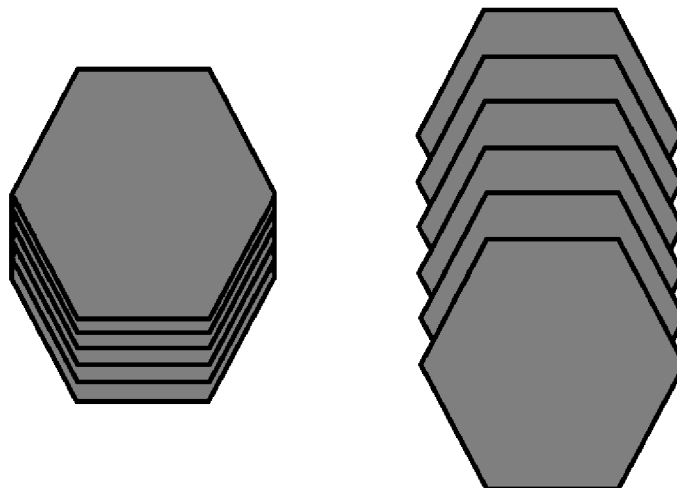
Grafitizácia je v podstate premena pečeného uhlíka na grafit pri teplote okolo 3000 °C. Počas procesu grafitizácie je uhlík premieňaný na trojrozmernú usporiadanú grafitovú štruktúru. V závislosti od použitých materiálov a procesných parametrov sa dosahujú rôzne stupne konvergenzie k ideálnej štruktúre grafitového monokryštálu [39].



Obr. 13: Syntetický grafit vo zväčšení [40]

5.3.5 Expandovaný grafit

Je to syntetizovaná interkalačná zlúčenina grafitu, ktorá po zahriatí expanduje alebo exifoliuje. Tento grafit sa vyrába spracovaním vločkového grafitu s rôznymi interkalačnými činidlami ktoré sa presúvajú medzi grafénovými vrstvami v grafitovom kryštáli a zostávajú stabilnými. Ak sú vystavené rýchlemu teplotnému vzrastu, tieto interkalačné zlúčeniny sa začnú rozpadáť na plynné produkty, čoho výsledkom je vznik vysokého tlaku medzi grafénovými vrstvami. Tento tlak vyvíja dostatočnú silu na to, aby začal vytláčať grafitové základné roviny v smere osi Z. Výsledkom je zvýšenie objemu grafitu až 300-krát, zníženie hustoty a približne 10-násobné zvýšenie plochy povrchu [41].

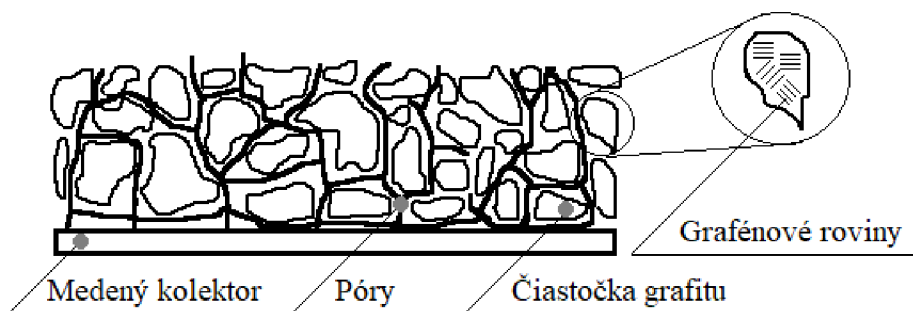


Obr. 14: Vločka grafitu pred expanziou vľavo a po expanzii vpravo

6. VPLYV TECHNOLOGICKÝCH PARAMETROV NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ZÁPORNEJ ELEKTRÓDY V LI-ION AKUMULÁTORE

6.1 Vplyv tlaku na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy

Tlak je jeden z mnohých faktorov, ktoré ovplyvňujú elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy, kde je ako aktívny materiál použitý prírodný grafit s ďalšími prímiesami. Grafit je v elektródovej zmesi obsiahnutý vo forme veľmi malých čiastočiek. V závislosti na tvare, čiže morfológií, ďalej veľkosti a množstve častíc, či ich usporiadaní v zmesi, má výsledná záporná elektróda určitú mernú plochu resp. pórovitosť. Obr. 15 principiálne znázorňuje pórovitosť elektródy. Ako už bolo uvedené v kapitole 4: množstvo kapacity spotrebovanej pri vytvorení SEI vrstvy závisí na ploche medzi elektródou a elektrolytom. Čím je táto plocha väčšia, tým väčšia musí byť plocha SEI vrstvy a tým je aj väčšia spotreba kapacity na jej vytvorenie. Plocha medzi elektródou a elektrolytom je merná plocha elektródy. Práve tu treba dať do súvisu tlak a SEI vrstvu. Pri použití určitého tlaku dôjde k zlisovaniu elektródy, resp. k stlačeniu grafitových čiastočiek, čo spôsobí čiastočné alebo úplné uzatvorenie pórov a k poklesu mernej plochy elektródy.

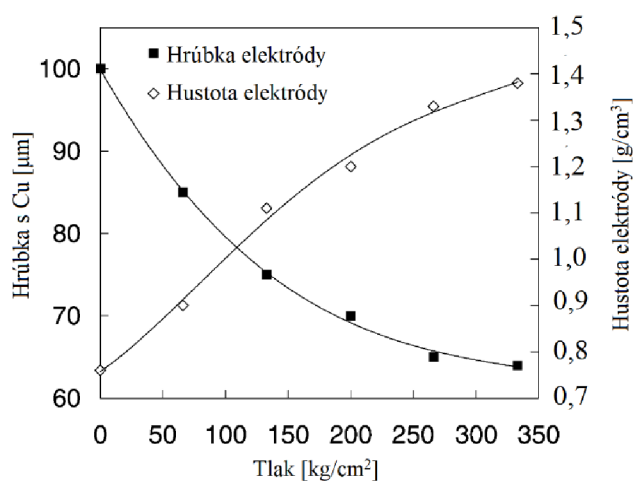


Obr. 15: Elektróda a jej pórovitosť

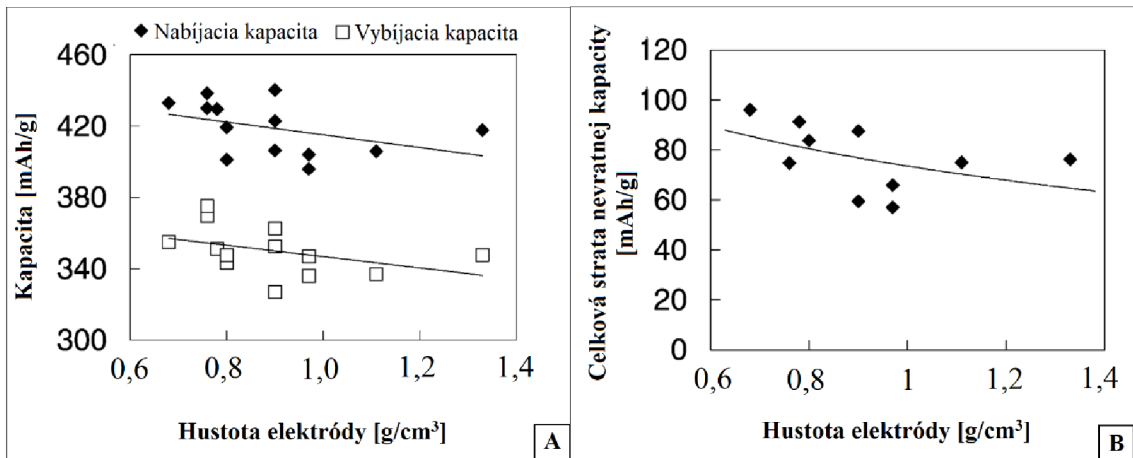
Z týchto poznatkov možno predpokladať, že čím bude lisovací tlak vyšší, tým bude merná plocha menšia. Menšia merná plocha elektródy znamená menšia plocha na ktorej sa bude vytvárať SEI vrstva z čoho vyplýva, že sa spotrebuje menej kapacity vplyvom jej formovania v úvodnom cykle článku. Nevratná kapacita by mala byť preto menšia pri elektróde lisovanej vyšším tlakom. Ďalej je možné predpokladať, že čím bude pórovitosť elektródy väčšia (menší použitý tlak prípadne žiaden tlak), tým budú môcť ióny lítia jednoduchšie a rýchlejšie vniknúť medzi grafénové roviny pri nabíjaní a vybíjaní článku, čo by umožnilo používať vyššie prúdy. Tu však nastáva problém. Pri takejto

elektrode a pri použití vyšších prúdov by mohlo dôjsť k veľkým kapacitným stratám v priebehu jej cyklovania. Bolo by to spôsobené objemovými zmenami častíc grafitu, ktoré stratili kontakt zo zbytkom elektródy. Ďalšia nevýhoda by spočívala vo vysokej hodnote nevratnej kapacity v úvodnom cykle vplyvom formácie SEI vrstvy. Takáto elektróda by mala mať však vyššiu kapacitu, čo možno považovať za výhodu, avšak musela by sa cyklovať malými prúdmi. Použitie vyššieho lisovacieho tlaku na elektródu má tiež určité výhody a nevýhody. Nevýhodou by bola nižšia kapacita elektródy (menšia pórovitosť). Výhodou by bola lepšia cyklovateľnosť a teda možnosť použitia vyšších prúdov a taktiež dosiahnutie nižších kapacitných strát. Vysvetlenie spočíva v tom, že vplyvom vyššieho tlaku sa síce pórovitosť zníži, ale zvýši sa hustota el. hmoty a teda aj pri rýchlej interkalácii alebo deinterkalácii atómov lítia z alebo do grafitu (pri jeho rýchlej objemovej zmene) by mali byť častice grafitu v lepšom vzájomnom kontakte. Tým je zabezpečená lepšia elektrická vodivosť medzi grafitovými čiastočkami a znížia sa kapacitné straty spôsobené oddeľovaním častíc grafitu v porovnaní s nelisovanou elektródou.

J. Shim a K. A. Striebel skúmali vplyv hustoty elektródy (čiže tlaku) na cyklovateľnosť a stratu nevratnej kapacity, kde bola anóda tvorená prírodným grafitom. V tomto článku uviedli nasledujúce zistenia. Kapacity elektród, ktoré boli tvorené prírodným grafitom sa pre prvý (obr. 17 A) a druhý cyklus znížili s rastúcou hustotou elektródy vplyvom stláčania, čiže pôsobením tlaku. Taktiež lisované elektródy dosahovali menšiu stratu nevratnej kapacity než nelisované elektródy vid'. obr. 17 B. Cyklovateľnosť grafitovej elektródy pri miernej hustote ($0,9 \text{ g/cm}^3$) dosiahla lepšie výsledky ako pri nestlačenných ($0,76 \text{ g/cm}^3$) a vysoko stlačených ($1,38 \text{ g/cm}^3$) elektródach. Ako možné vysvetlenie uviedli, že je to kvôli kompromisu medzi ohmickými a polarizačnými odporami v pórovitej elektróde. Tlaky ktoré použili boli však reálne malé, vid'. obr. 16 [42].



Obr. 16 Zmeny hrúbky elektródy a hustoty pre prírodný grafit SL20 lisovaním: čas lisovania 5s, hrúbka Cu fólie = $25\mu\text{m}$ [42]



Obr. 17 A) Závislosť kapacity na hustote elektród v prvých cykloch. B) Závislosť celkovej straty nevratnej kapacity elektródy s prírodným grafitom na hustote elektródy pre prvé cykly [42].

6.2 Vplyv hrúbky vrstvy na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy

Hrúbka nanesej vrstvy elektródovej zmesi na prúdový kolektor je ďalším parametrom, ktorý ovplyvňuje elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy. Vplyv hrúbky vrstvy sa dá vysvetliť na nasledujúcom príklade. Vezmime 2 nelisované elektródy. Vo všetkých ohľadoch budú rovnaké a rozdiel bude iba v hrúbke nanesej vrstvy elektródovej zmesi. Prvá elektróda bude mať hrúbku vrstvy 50 μm a 2. elektróda 100 μm . Keďže 1. elektróda má polovičnú hrúbku vrstvy, bude mať aj polovičný objem a teda aj polovičné množstvo častíc grafitu oproti 2. elektróde. Dá sa teda predpokladať, že 2. elektróda bude mať väčšiu kapacitu než 1. elektróda. Vyššiu kapacitu z dôvodu väčšieho množstva grafitových častíc, ktoré budú schopné pri nabíjaní prijímať ióny lítia z elektrolytu alebo pri vybíjaní uvoľňovať atómy lítia do elektrolytu.

7. VÝROBA ZÁPORNÝCH ELEKTRÓD A ZLOŽENIE LI-ION AKUMULÁTOROV V LABORATÓRIU

V tejto kapitole sú popísané všetky manuálne vykonané práce v laboratóriu v súvislosti s výrobou záporných elektród a kompletizáciou li-ion akumulátorov, ktoré boli použité pri následných meraniach. Záporná elektróda sa skladá z 2 základných častí. Prvú časť predstavuje prúdový kolektor tvorený medennou fóliou, druhú časť tvorí elektródová zmes resp. hmota, v ktorej je obsiahnutý aktívny materiál, čiže grafit. Na začiatku bolo potrebné túto hmotu vyrobiť a následne ju naniesť na medennú fóliu, čím dôjde k vzniku materiálu elektródy. Pre prehľadnosť bol výrobný postup zápornej elektródy rozpísaný v ďalších podkapitolách. Podkapitola 7.6 potom podrobne rozpisuje postup pri kompletizácii li-ion akumulátorov.

7.1 Zloženie elektródovej zmesi

Elektródová zmes pre zápornú elektródu li-ion akumulátora sa skladá z viacerých zložiek. Základnú zložku zmesi tvorí grafit. Bol použitý prírodný grafit 280 H od spoločnosti Asbury Carbons. Ten tvorí 80 % podiel celkovej hmoty. Je to aktívny materiál elektródy, takže ho musí byť dostatočné množstvo. Celková hmotnosť zmesi (bez pridaného rozpúšťadla) bola stanovená na 0,6 g. Ďalej je v tejto zmesi obsiahnutá zložka C65 slúžiaca na zvodivenie zmesi a taktiež spojivová zložka PVDF, ktorá spája jednotlivé prísady v zmesi. Do zmesi bolo ďalej pridané rozpúšťadlo NMP pre dosiahnutie požadovanej viskozity. Tabuľka 2 a tabuľka 3 uvádzajú všetky prísady elektródovej hmoty ako aj ich percentuálny podiel a hmotnosť.

Tab. 2 Prísady obsiahnuté v elektródovej zmesi

	Percentuálny podiel [%]	Hmotnosť zložky [g]
Celková hmotnosť zmesi	100	0,6
Zvodivujúca zložka C65	10	0,06
Spojivová zložka PVDF	10	0,06
Prírodný grafit 280 H	80	0,48

Tab. 3 Ďalšie prísady v zmesi

	Množstvo
Rozpúšťadlo NMP	4 ml

7.2 Postup pri výrobe elektródovej zmesi

Výroba elektródovej zmesi bol proces skladajúci sa z viacerých častí. Z dôvodu prehľadnosti je výroba rozpísaná do viacerých krokov:

1. Krok

Na začiatku bolo potrebné vyčistiť sklenenú vialku. Postupovalo sa pri čistení podľa návodu v laboratóriu. Najskôr sa vialka umyla s čistou vodou za pomoci jari, následne demineralizovanou vodou a nakoniec sa použil izopropanol na odstránenie zvyškov nečistôt. Takto umytá nádoba sa umiestnila do sušiarne po dobu 15 minút pri teplote 50 °C.



Obr. 18: Vialka na miešanie elektródovej zmesi

2. Krok

Po vysušení sa do sklenenej vialky pridali pomocou pipety 2 ml rozpúšťadla NMP. Ďalej sa navážilo 0,06 g spojivovej zložky PVDF, ktorá sa pridala taktiež do vialky. Vialka sa položila na magnetickú miešaciu stanicu, do ktorej sa vložila miešacia tabletky a začalo miešanie hmoty. Tento proces trval 3 hodiny. Po 3 hodinách sa do hmoty pridalo 0,06 g zvodivujúcej zložky C65 a obsah vialky sa nechal opäť miešať po dobu 3 dní.



Obr. 19: Prísady v elektródovej zmesi, rozpúšťadlo NMP (vľavo), zvodivujúca zložka C65 (uprostred), spojivová zložka PVDF (vpravo)

3. Krok

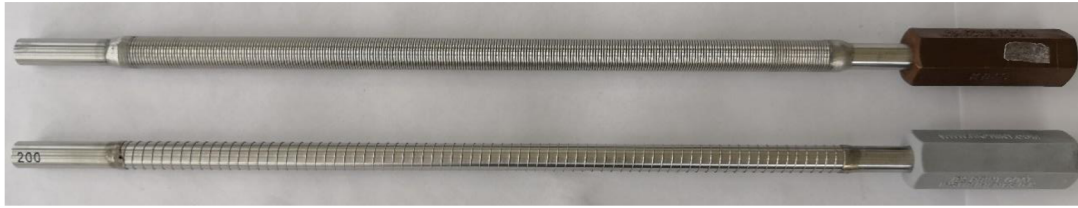
Po 3 dňoch sa do vialky pridal prírodný grafit o hmotnosti 0,48 g a znovu sa zmes nechala miešať. Táto zmes bola veľmi hustá a nebola by vhodná pre následné nanášanie na medennú fóliu, preto sa do nej pridali ďalšie 2 ml NMP rozpúšťadla a nechala sa asi 5 minút premiešať pre ďalšiu kontrolu viskozity. Po kontrole už mala vhodnú konzistenciu resp. viskozitu. Pre dobrú homogenitu a konzistenciu hmoty sa obsah vialky nechal miešať 3 dni. Po tomto čase bola elektródová zmes vhodná k rozotretiu na medennú fóliu.



Obr. 20: Prírodný grafit 280 H a použitá miešacia stanica

7.3 Nanosenie elektródovej zmesi

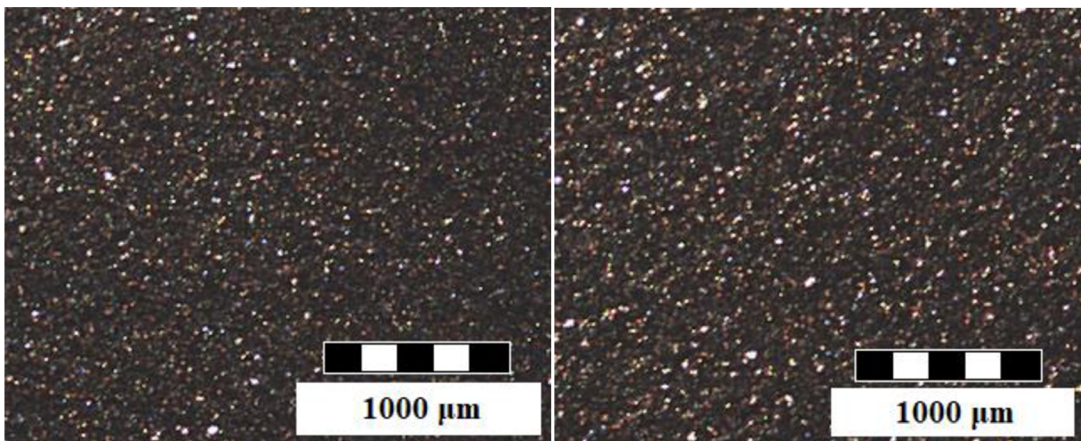
Elektródovú zmes bolo po jej výrobe potrebné naniest' na medennú fóliu, ktorá plní funkciu prúdového kolektora zápornej elektródy. Medenná fólia o hrúbke 12,1 μm sa nastrohala na 2 kusy každý o rozmeroch cca 10x14cm. Obidva kusy sa položili na vyčistené sklo a pretreli sa izopropanolom, kvôli odstráneniu masnoty a nečistôt prípadne oxidov ktoré by mohli v budúcnosti spôsobiť oxidáciu medi. Boli odstrihnuté dva kusy fólie preto, lebo pri meraniach boli použité 2 hrúbky nanesej elektródovej zmesi (200 μm a 80 μm). Na takto nachystané fólie sa rozliala predtým pripravená elektródová zmes z vialky (polovica zmesi na 1. fóliu a polovica na 2.fóliu). Pomocou tyčí s presne definovanou výškou závitú bola zmes na fóliach rozotretá. Pre 1.fóliu bola použitá tyč pre hrúbku vrstvy 200 μm a pre 2.fóliu bola použitá tyč pre hrúbku vrstvy 80 μm . Takto ovrstvené medenné fólie elektródovou zmesou sa spolu so sklom vložili do sušičky pri teplote 60°C po dobu 7 dní aby sa odparilo NMP rozpúšťadlo a aby sa zmes zasušila na medennej fólii. Po tomto čase sa ovrstvené fólie vybrali zo sušičky a boli pripravené k ďalším operáciám.



Obr. 21: Tyče na roztieranie elektródovej zmesi



Obr. 22: Nanesená elektródová zmes na medennej fólii (80 μm a 200 μm)



Obr. 23: Elektródová hmota pri zväčšení 80 μm vľavo a 200 μm vpravo

7.4 Vysekávanie a lisovanie záporných elektród

Samotné záporné elektródy bolo potrebné vysekať z ovrstvených medených fólií. K tomu účelu bol použitý kruhový sekáč s priemerom $d = 16 \text{ mm}$. Nasledovalo lisovanie elektród. Keďže jedna skupina vysekaných elektród bola ovrstvená 80 μm vrstvou elektródovej hmoty a druhá skupina elektród 200 μm vrstvou a bolo potrebné použiť 2 lisovacie tlaky,

tým vznikli 4 typy záporných elektród. Pre prehľadnosť sú všetky 4 typy uvedené v tabuľke č. 4. Zadané lisovacie tlaky boli 500 kg/cm² a 2000 kg/cm². Použitý lis mal stupnicu v kN, preto bolo potrebné prepísať tieto tlaky:

$$p = \frac{F}{S} \Rightarrow F = p * S \quad (12)$$

$$S = \frac{\pi * d^2}{4} = \left(\frac{\pi * 1,6 \text{ cm}}{4} \right)^2 = 2,011 \text{ [cm}^2\text{]} \quad (13)$$

$$F_1 = p_1 * S * 9,81 = 500 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} * 2,011 \text{ cm}^2 * 9,81 \doteq 10 \text{ [kN]} \quad (14)$$

$$F_2 = p_2 * S * 9,81 = 2000 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} * 2,011 \text{ cm}^2 * 9,81 \doteq 40 \text{ [kN]} \quad (15)$$

Tab. 4: Typy záporných elektród použitých pri meraniach

Poradové číslo elektródy	Hrúbka vrstvy [μm]	Lisovací tlak [kg/cm^2]
1.	80	500
2.	80	2000
3.	200	500
4.	200	2000



Obr. 24: 4 typy záporných elektród



Obr. 25: Použitý lis



Obr. 26: Vyseknuté elektródy v detaile

7.5 Sušenie elektród

Po vyseknutí a vylisovaní elektród ich zostávalo zbaviť prebytočnej resp. zbytkovej vlhkosti, ktorú absorbovali pri výrobnom procese. Bolo to nutné urobiť pred tým než sa zložila samotná li-ion batéria aby sa eliminovali nežiadúce účinky vlhkosti, ktoré by mohli mať vplyv na celý článok pri meraniach. Na sušenie sa využila vákuová sušička, kde boli elektródy umiestnené po dobu 7 dní. Po tomto kroku boli elektródy pripravené k vloženiu do li-ion článku.

7.6 Kompletizácia li-ion akumulátorov

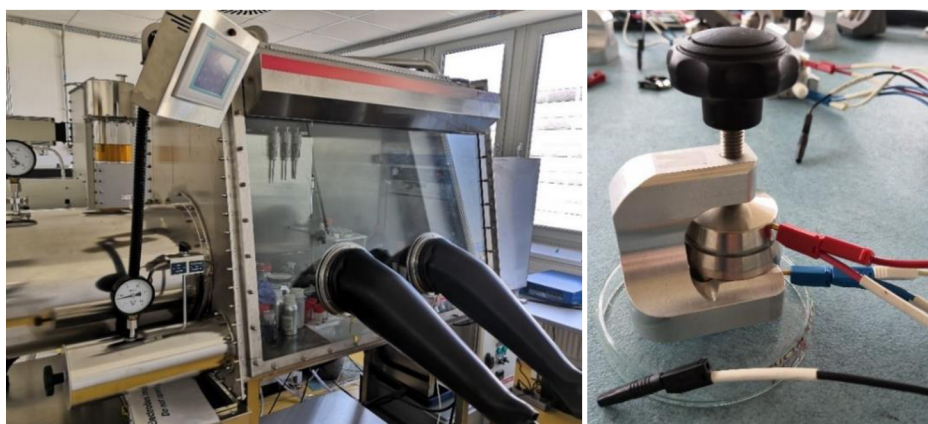
Každá li-ion batéria sa skladala v prípravku, ktorý je známy pod názvom elektrochemická meracia cela, vid'. obr. 27. Elektrochemickú celu tvorí nasledovných 7 častí plus hliníkový stojan do ktorého sa cela upína:

- Kovová základňa
- Kovové veko
- Kovový piestik
- Kovový poistný krúžok
- Plastový vymedzovací člen
- Plastový tesniaci krúžok
- Kovová pružina



Obr. 27: Rozobratá elektrochemická cela

Pred samotným skladaním batérie bolo potrebné umyť a následne vysušiť elektrochemickú celu a to minimálne 12 hodín vopred. Až potom mohla začať jej kompletizácia. Na začiatku sa do kovovej základne cely vložil plastový vymedzovací člen, ktorý sa pomocou kovového poistného krúžku zaistil. Následne sa obmotal plastový krúžok parafilmom, ktorý zabezpečoval tesnosť cely po vybratí z rukavicového boxu. Po týchto úvodných krokoch sa elektrochemická cela umiestnila do rukavicového boxu, kde bol napustený plyn argón. Tam prebiehal celý proces skladania článku. Toto umiestnenie bolo potrebné kvôli tomu že sa v boxe pracovalo s lítiom, ktoré na vzduchu, v bežnej atmosfére veľmi rýchlo oxiduje. Argón je preto ako inertný plyn pri práci veľmi vhodný. Postup pri zostavení cely bol nasledovný. Na začiatku sa odtrhol kúsok z lítiového ribbonu, ktorý sa následne pomocou skalpela očistil od vrstvy oxidu. Potom sa za pomoci sekáča s priemerom $d = 16$ mm vysekla lítiová elektróda. Táto elektróda sa vložila na spodok kovovej základne elektrochemickej cely. Pomocou pinzety sa položil na túto elektródu separátor s priemerom $d = 18$ mm. Do pipety sa nabral elektrolyt LiPF_6 v množstve $138 \mu\text{l}$ a aplikoval sa na separátor. Následne sa zvažila príslušná záporná elektróda a položila na separátor. Takto naskladané časti batérie boli stlačené zhora kovovým piestikom. Medzi piestikom a kovovým vekom bola umiestnená pružina. Takto poskladaná cela sa upevnila do hliníkového stojana. Nasledovalo vybratie cely z rukavicového boxu a jej pripojenie k počítaču kvôli otestovaniu funkčnosti poskladaného článku. Ďalej už nasledovali samotné merania.



Obr. 28: Rukavicový box vľavo, zložená elektrochemická cela vpravo



Obr. 29: Použitý elektrolyt LiPF_6 vľavo a použité lítium vpravo

8. POUŽITÉ MERACIE TECHNIKY, MERACÍ POSTUP A STANOVENIE KAPACÍT A PRÚDOV PRI MERANIACH

V tejto kapitole sú popísané všetky meracie techniky použité pri analýze li-ion článkov a zároveň stanovený merací postup. Všetky merania prebiehali za pomoci počítača s pripojenou elektrochemickou celou s príslušnou li-ion batériou. Vstupné parametre vzťahujúce sa na jednotlivé merania sa vkladali prostredníctvom programu EC-Lab. Taktiež výsledky meraní sa zobrazovali v tomto programe.

8.1 OCV (Open Circuit Voltage)

Pri tejto meracej technike batériou netečie elektrický prúd. Zaznamenáva sa iba hodnota napätia na článku po nastavený čas, resp. napätie sa zosníma a zaznamená pokiaľ jeho zmena prekročí nastavenú hodnotu, ktorá sa vloží do programu pred meraním. OCV sa ukončí v momente keď uplynie nastavený čas alebo keď je zmena napätia za tento čas menšia než nastavená. Táto technika sa používa na nastavenie doby stabilizácie batérie [17]. Pri meraniach bol čas tejto techniky nastavený na 12 h. OCV sa spustila vždy ako prvé meranie po kompletizácii elektrochemickej cely. Na obr. 30 je tabuľka z programu EC-Lab pre nastavenie tejto techniky. Nastavované parametre boli:

- t_R – čas trvania celej techniky OCV
- dE_R – zosnímať napätie pri jeho zmene o nastavenú hodnotu
- dt_R – frekvencia snímania napätia
- **E range** – merací rozsah

Rest for t_R = 12 h 0 mn 0,000 0 s
Limit $|dE_{we}/dt| < dE_R/dt$ = 0,1 mV/h
Record every dE_R = 10,0 mV
or dt_R = 10,000 0 s
E Range = -5 V; 5 V
Resolution = 200 μ V

Obr. 30: Nastavenie techniky OCV v programe EC-Lab

8.2 GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitations)

Galvanostatické cyklovanie je meracia metóda pri ktorej dochádza k cyklickému nabíjaniu a vybíjaniu článku. Pred samotným meraním sa v programe nastaví nabíjací a vybíjací prúd, ktorý bude tečť batériou pri následnom meraní, zároveň potenciálový limit pre nabíjanie a vybíjanie a počet cyklov. Pomocou tejto meracej techniky dokážeme zistiť

viaceré informácie o skúmanom článku. Medzi ne patrí napríklad predstava o cyklovateľnosti batérie, ďalej je možné zistiť kapacitu akumulátora v mAh/g [25]. Taktiež je možné z nameraných hodnôt kapacít určiť tzv. nevratnú kapacitu, ktorú je však potrebné zistiť výpočtom. Na obr. 31 je tabuľka z programu EC-Lab pre nastavenie tejto techniky. Nastavované parametre boli:

- I_s – Nastavovaný prúd pri nabíjaní alebo vybíjaní
- E_M – Potenciálový limit pri nabíjaní alebo vybíjaní
- dE_1 – Zaznamenať údaj vždy keď sa napätie zmení o nastavenú hodnotu dE_1
- **E Range** – Merací rozsah na ktorom sa merajú údaje
- N_s – Skok na príslušné miesto programu pri meraní
- N_c – Nastavenie počtu cyklov

①	Set I to $I_s = 1,006$ mA vs. <None>
	for at most $t_1 = 1\ 000$ h 0 mn $0,000\ 0$ s
	Limit $E_{we} > E_M = 0,010$ V
	Record every $dE_1 = 10,0$ mV
	or $dt_1 = 10,000\ 0$ s
	Hold E_M for $t_M = 0$ h 0 mn $0,000\ 0$ s
	Limit $ I < I_m = 0,000$ mA
	or $ dI/dt < dI/dt_f = 0,000$ mA/s
	Record every $dQ = 1,000$ mA.h
	or $dt_q = 120,000\ 0$ s
	Limit $ \Delta Q > \Delta Q_M = 0,000$ mA.h
	$\Leftrightarrow \Delta x_M = 0,000$
	E Range = $-10\ V; 10\ V$ Resolution = $305,18\ \mu V$
	I Range = $10\ mA$
	Bandwidth = $5 - medium$
②	Rest for $t_R = 0$ h 4 mn $0,000\ 0$ s
	Limit $ dE_{we}/dt < dE_R/dt = 0,1$ mV/h
	Record every $dE_R = 10,0$ mV
	or $dt_R = 10,000\ 0$ s
	<i>(if $t_R = 0$ or $\Delta Q > \Delta Q_M$ go to ④)</i>
③	If $E_{we} < E_L = 5,000$ V go to ①
④	Go back to seq. $N_s' = 0$ (9999 ends technique)
	for $n_c = 0$ time(s) (0 for next sequence)

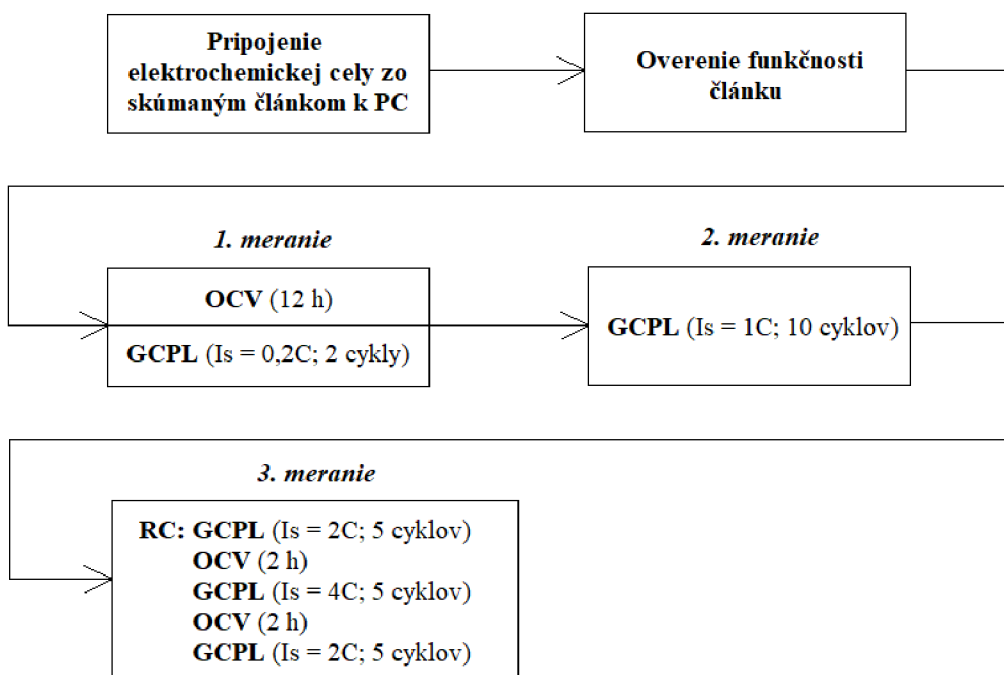
Obr. 31: Nastavenie techniky GCPL v programe EC-Lab

8.3 RC (Rate Capability)

Je to meracia metóda, ktorá je založená na technike GCPL. Teda skúmaný článok sa nabíja a vybíja počas niekoľkých cyklov nastavenými prúdmi. Rate capability sa od GCPL líši tým, že nabíjacie resp. vybíjacie prúdy sa po niekoľkých cykloch zmenia. Vtedy sa rozlišuje medzi symetrickým RC testom alebo nesymetrickým RC testom. Pri nesymetrickom RC teste je nabíjací prúd konštantný vrámci všetkých cyklov a mení sa iba vybíjací prúd počas niekoľkých ďalších cyklov. Pri symetrickom RC teste sa niekoľko cyklov batéria nabíja a aj vybíja rovnakým prúdom. V ďalších cykloch sa batéria nabíja aj vybíja taktiež rovnakým prúdom s tým rozdielom, že sa mení jeho veľkosť. V tejto práci bol na analýzu li-ion článkov používaný symetrický RC test.

8.4 Merací postup

Merací postup použitý pri analýze všetkých štyroch li-ion článkov je schématicky znázornený na obr. 32.



Obr. 32: Použitý merací postup

Prvým krokom po zložení a pripojení elektrochemickej cely k počítaču bolo potrebné zistiť, či batéria funguje. To sa overilo jednoducho, v programe EC-Lab sa zobrazilo nejaké napätie článku napr. 1,2V. Ak by sa zobrazilo veľmi nízke napätie napríklad v μV znamenalo by to, že batéria je v skrate. Po overení funkčnosti sa v programe EC-Lab nastavila meracia technika OCV na 12 hodín nasledovaná technikou GCPL. V GCPL sa nastavil nabíjací a vybíjací prúd o veľkosti 0,2C. Ten bol vypočítaný na základe hmotnosti grafitu v elektródovej hmote príslušnej elektródy a teoretickej

kapacity grafitu (372 mAh/g). V programe sa ďalej nastavil potenciálový limit na 3 V a počet cyklov 2. Po skončení tohoto merania sa z vykresleného grafu odčítala skutočná kapacita článku po druhom cykle. Táto kapacita sa vynásobila hmotnosťou grafitu v príslušnej elektródovej hmote, čoho výsledkom bol prúd 1C ktorý bol nabíjacím a vybíjacím prúdom pri ďalšom meraní GCPL. Toto meranie sa nastavilo na 10 cyklov. Po ukončení merania sa opäť odčítala z grafu skutočná kapacita článku po 10 cykle, ktorá sa opäť prepočítala na nabíjací a vybíjací prúd o veľkosti 2C a 4C. Tieto prúdy boli nastavené pri následnej rate capability technike.

8.5 Stanovenie kapacít elektród a prúdov pri samotných meraniach

Tab. 5: Stanovenie teoretickej kapacity elektródy a prúdu $I_s = 0,2C$ pre 1. meranie (OCV+GCPL)

	Elektróda			
	500 kg/cm ² 80 μm	2000 kg/cm ² 80 μm	500 kg/cm ² 200 μm	2000 kg/cm ² 200 μm
m_{el} [mg]	25,9	25,1	27,1	28,6
m_{Cu} [mg]	21,8	21,8	21,8	21,8
m_{elz} [mg]	4,10	3,30	5,30	6,80
m_G [mg]	3,28	2,64	4,24	5,44
C_T [mAh]	1,220	0,982	1,577	2,024
$I_s = 0,2C$ [mA]	0,244	0,196	0,315	0,405

m_{el} – hmotnosť elektródy (údaj zistený vážením)

m_{Cu} – hmotnosť medenej fólie

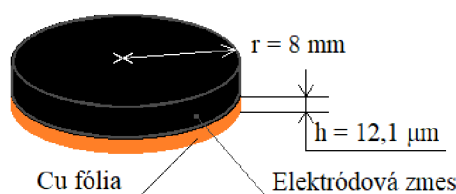
m_{elz} – hmotnosť elektródovej zmesi

m_G – hmotnosť grafitu v elektródovej zmesi

C_T – kapacita elektródy určená výpočtom

I_s – nastavený prúd v technike GCPL

Príklad výpočtu pre elektródu 500 kg/cm²; 80 μm:



Obr. 33: Rozmery elektródy

$$m_{Cu} = \pi * r^2 * h * \rho \quad (16)$$

$$m_{Cu} = \pi * (8 * 10^{-3} \text{ m})^2 * 12,1 * 10^{-6} \text{ m} * 8960 \text{ kg/m}^3 \quad (17)$$

$$m_{Cu} = 21,8 \text{ [mg]} \quad (18)$$

$$m_{elz} = m_{el} - m_{Cu} = 25,9 - 21,8 = 4,1 \text{ [mg]} \quad (19)$$

V hmotnosti elektródovej zmesi (m_{elz}) je grafit obsiahnutý v 80 % podiele (vid'. tab. 2), preto skutočná hmotnosť grafitu je:

$$m_G = \frac{4,1 \text{ mg} * 80}{100} = 3,28 \text{ [mg]} \quad (20)$$

Pri výpočte teoretickej kapacity elektródy C_T a prúdu I_S sa vychádza z teoretickej kapacity grafitu ($C_{TG} = 372 \text{ mAh/g}$) a hmotnosti m_G :

$$C_T = C_{TG} * m_G = 0,372 \text{ Ah/g} * 3,28 \text{ mg} = 1,22 \text{ [mAh]} \quad (21)$$

$$I_S = 0,2C = 0,2 * C_T = 0,2 * 1,22 \text{ mAh} = 0,244 \text{ [mA]} \quad (22)$$

Tab. 6 Reálna kapacita elektródy po 1. meraní a výpočet prúdu $I_S = 1C$

	Elektróda			
	500 kg/cm ² 80 μm	2000 kg/cm ² 80 μm	500 kg/cm ² 200 μm	2000 kg/cm ² 200 μm
C_r [mAh/g]	208	305	297	179
C_R [mAh]	0,682	0,805	1,259	0,974
I_s = 1C [mA]	0,682	0,805	1,259	0,974

C_r – reálna kapacita elektródy po 1. meraní (hodnota odčítaná z grafu)

C_R – reálna kapacita elektródy po 1. meraní (hodnota zistená výpočtom)

I_s – nastavený prúd v technike GCPL

Príklad výpočtu pre elektródu 500 kg/cm²; 80 μm:

$$C_R = C_r * m_G = 0,208 \text{ Ah/g} * 3,28 \text{ mg} = 0,682 \text{ [mAh]} \quad (23)$$

$$I_S = 1C = 1 * C_R = 1 * 0,682 \text{ mAh} = 0,682 \text{ [mA]} \quad (24)$$

Tab. 7 Reálna kapacita elektródy po 2. meraní a výpočet prúdov $I_S = 2C$; $I_S = 4C$

	Elektróda			
	500 kg/cm ² 80 μm	2000 kg/cm ² 80 μm	500 kg/cm ² 200 μm	2000 kg/cm ² 200 μm
C_r [mAh/g]	123	190	107	130
C_R [mAh]	0,403	0,502	0,454	0,708
I_s = 2C [mA]	0,806	1,004	0,908	1,416
I_s = 4C [mA]	1,612	2,008	1,816	2,832

Príklad výpočtu pre elektródu 500 kg/cm²; 80 μm:

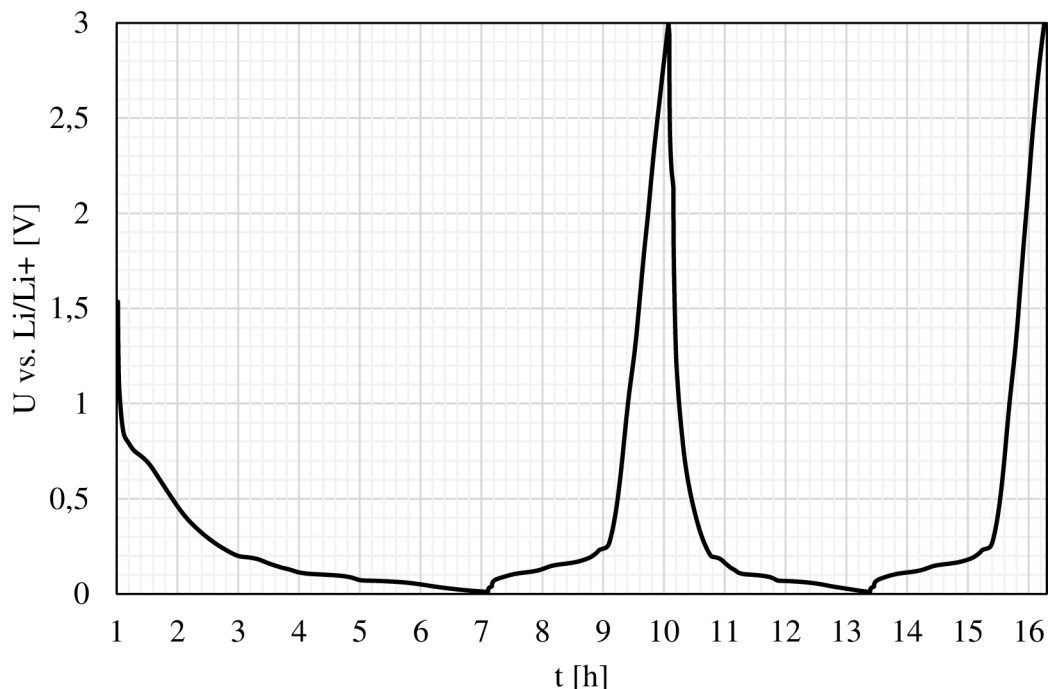
$$C_R = C_r * m_G = 0,123 \text{ Ah/g} * 3,28 \text{ mg} = 0,403 \text{ [mAh]} \quad (25)$$

$$I_S = 2C = 2 * C_R = 2 * 0,403 \text{ mAh} = 0,806 \text{ [mA]} \quad (26)$$

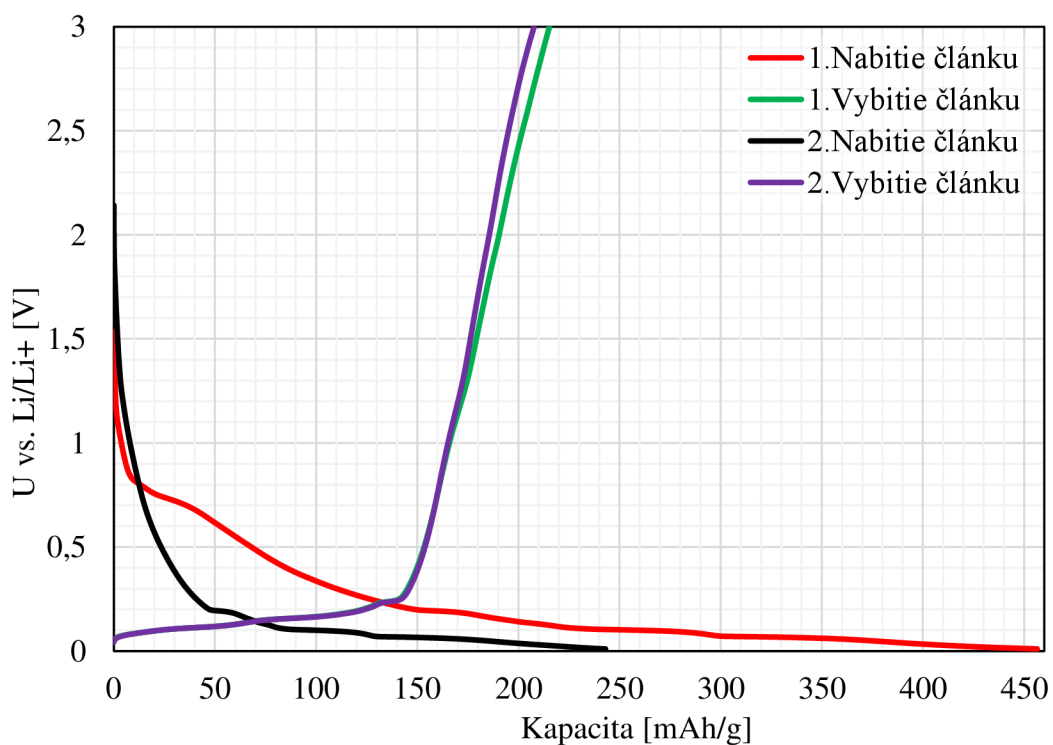
$$I_S = 4C = 4 * C_R = 4 * 0,403 \text{ mAh} = 1,612 \text{ [mA]} \quad (27)$$

9. VÝSLEDKY MERANÍ V PODOBE GRAFOV

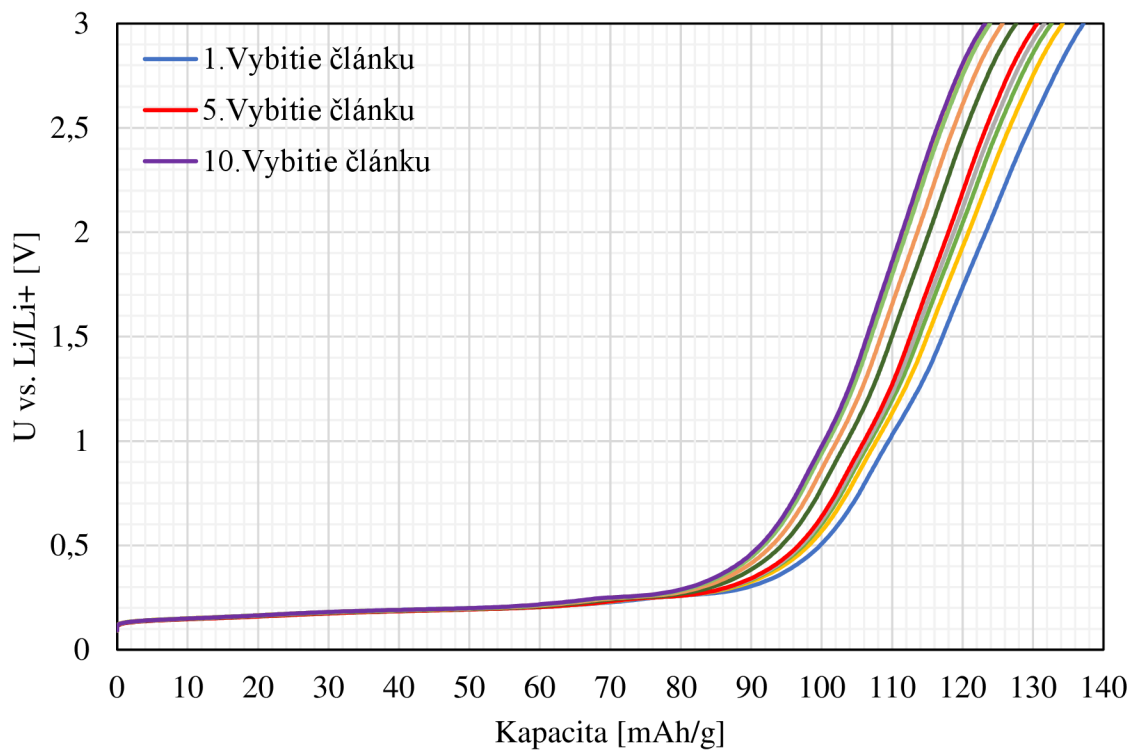
9.1 Záporná elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm² s hrúbkou nanesenej vrstvy 80 μm



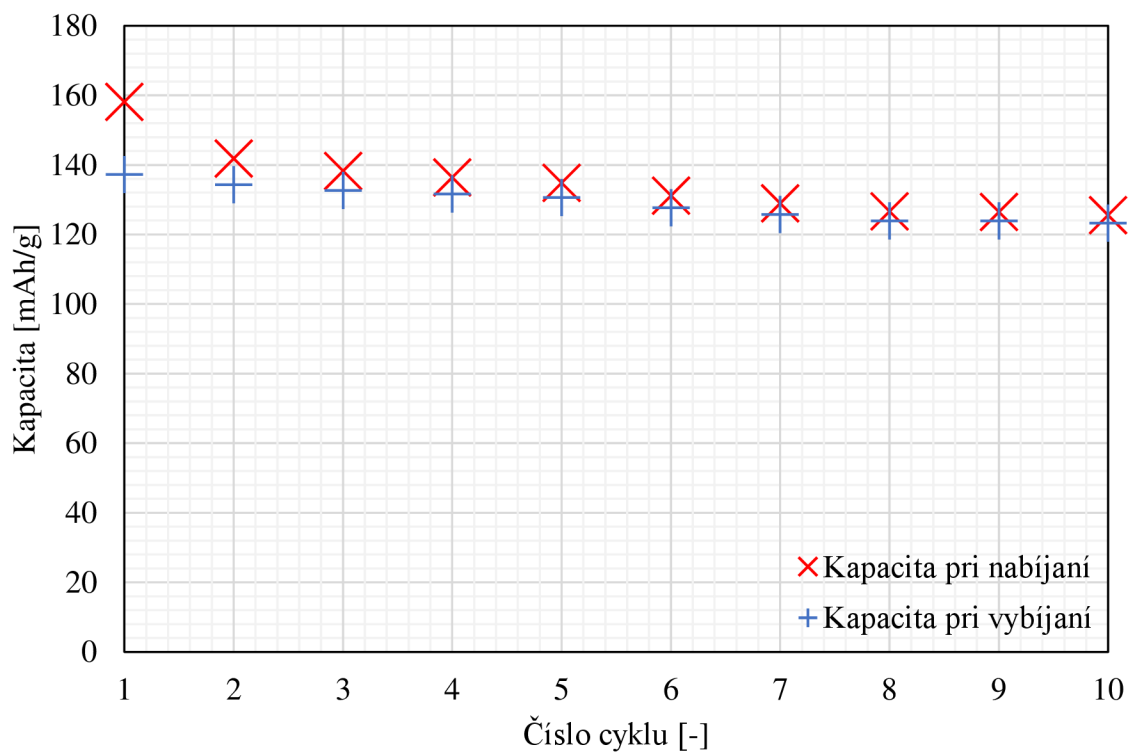
Obr. 34: Prvé dva cykly článku pri použitom prúde $I_s = 0,2C$



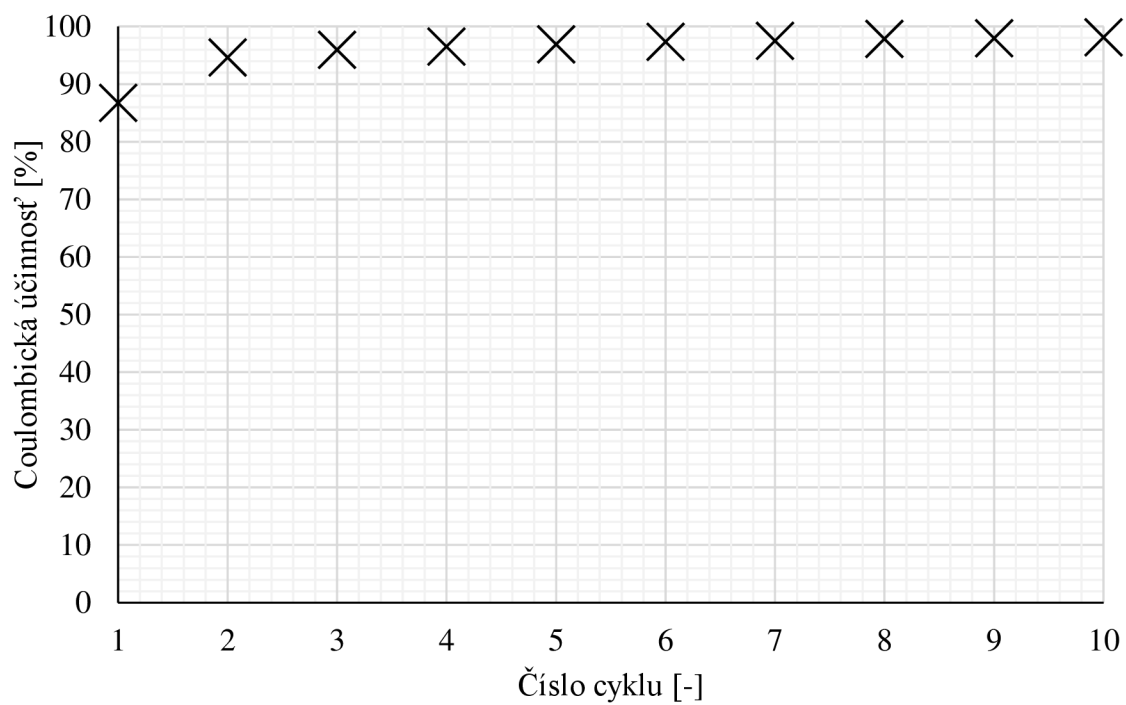
Obr. 35: Zmena kapacity článku počas jeho prvých dvoch cyklov pri použitom prúde $I_s = 0,2C$



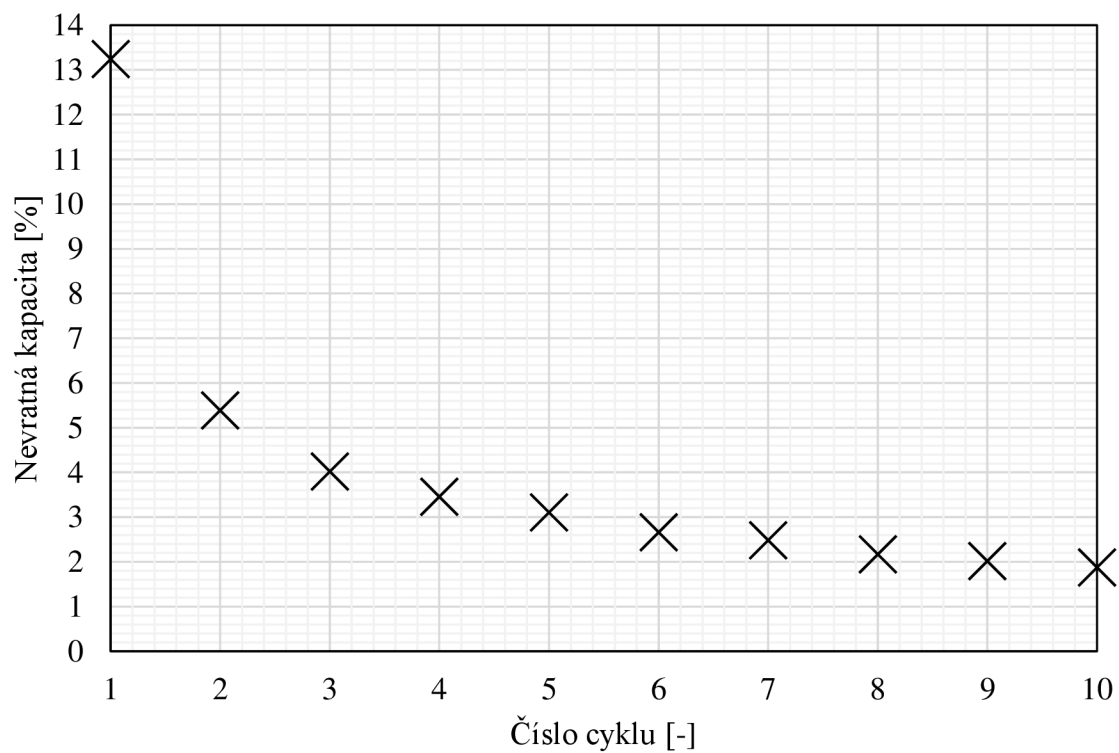
Obr. 36: Zmena vybijacej kapacity počas 10 vybití článku pri prúde $I_s = 1C$



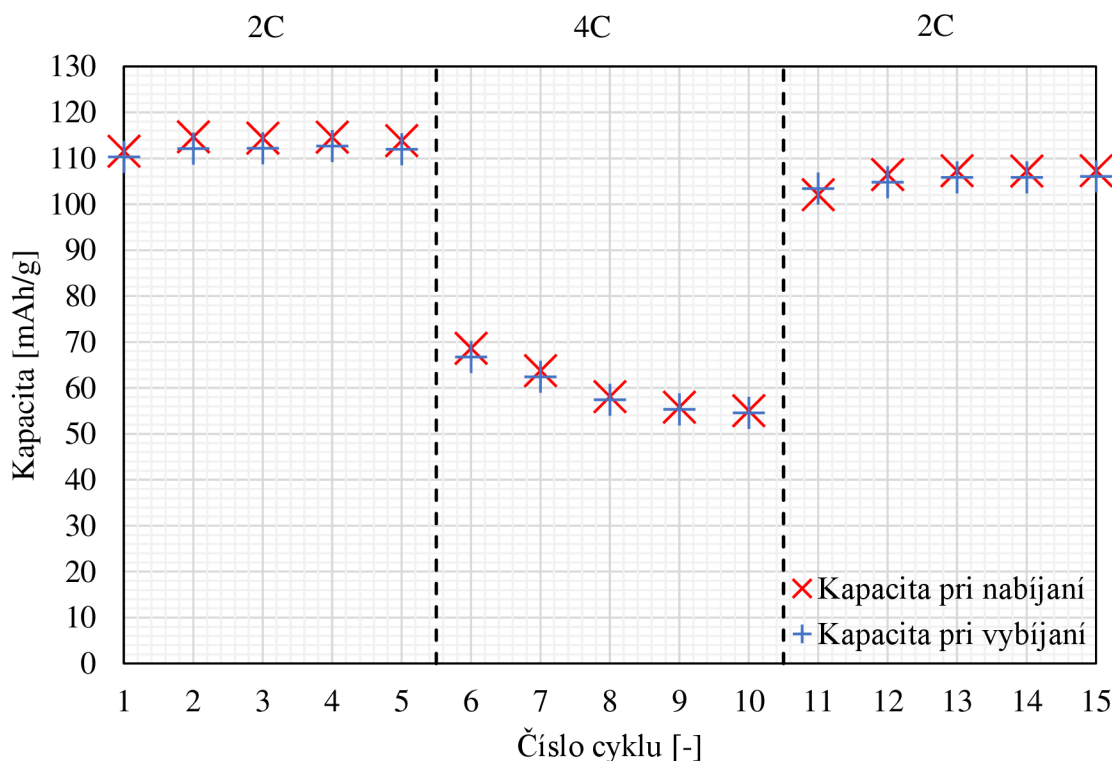
Obr. 37: Zmena kapacity počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 38: Coulombická účinnosť počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 39: Nevratná kapacita počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$

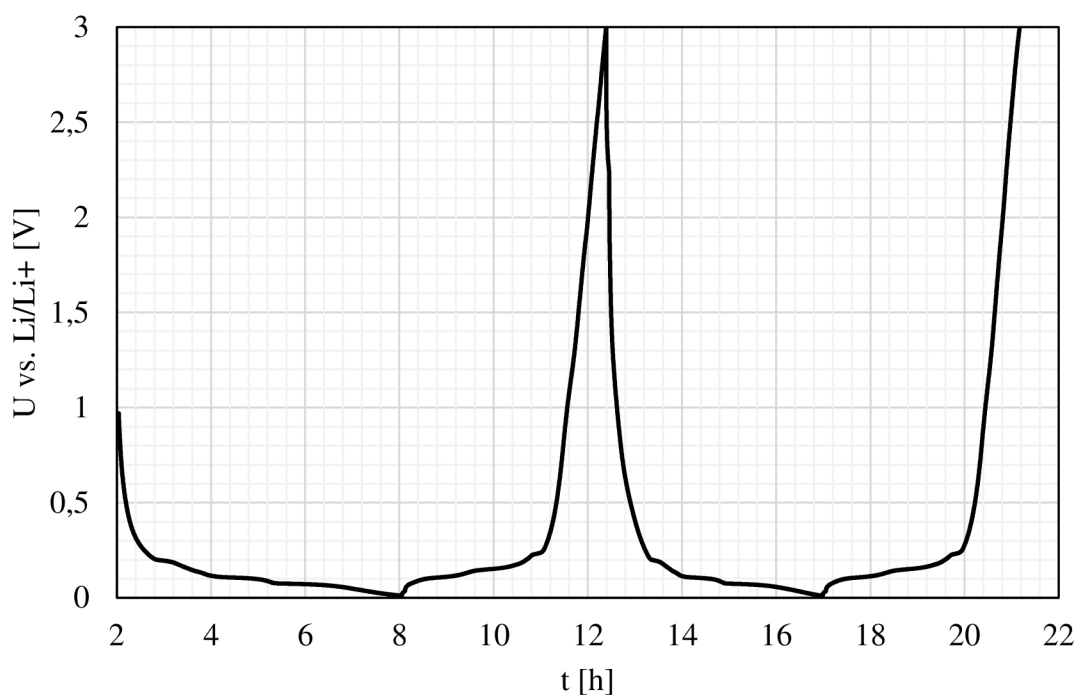


Obr. 40: Rate Capability test: zmena nabíjacej a vybíjacej kapacity článku počas 15 cyklov vyvolaná zmenou prúdu v sekvencii $I_s = 2C$; $4C$; $2C$

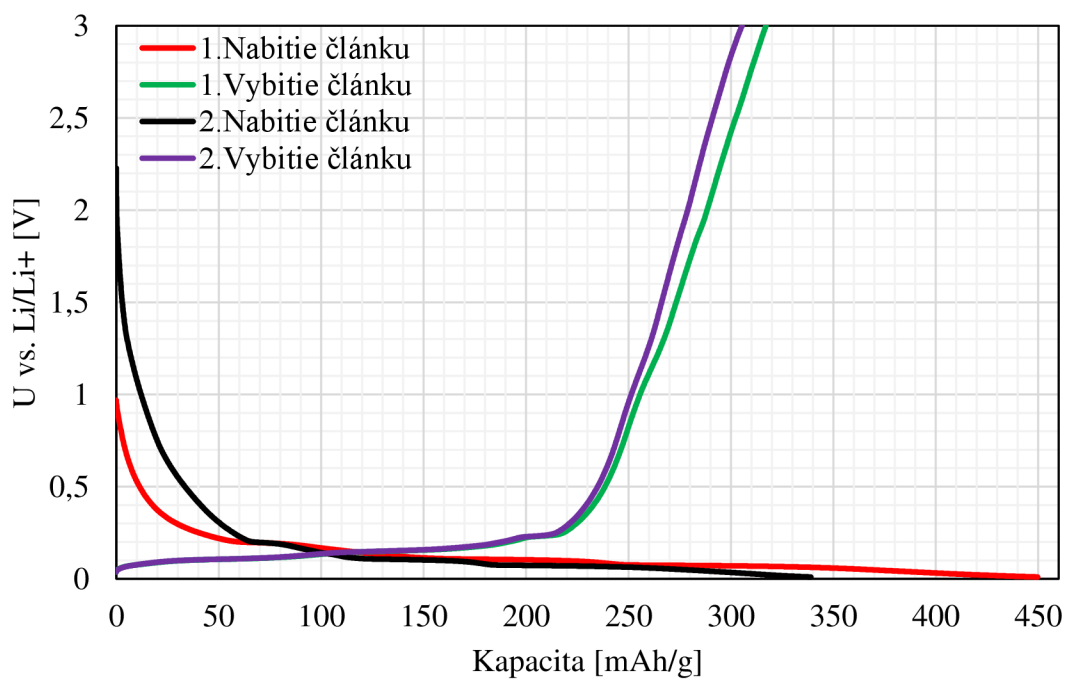
Popis pre elektródu lisovanú tlakom 500 kg/cm^2 s hrúbkou nanesej vrstvy $80 \mu\text{m}$:

Z obr. 34 si treba všimnúť predovšetkým prvé a druhé nabitie článku, konkrétne ich časy. Prvé nabitie trvalo 6,1 h, pričom druhé približne 3,3 h. Použitý prúd bol rovnaký pri nabíjaní aj vybíjaní o veľkosti $0,2C$. Časy nabitia a vybitia článku by mali byť počas oboch cyklov rovnaké. Časový rozdiel je spôsobený tvorbou SEI vrstvy počas prvého nabitia článku resp. počas prvého cyklu. Podrobnejším popisom SEI vrstvy sa zaoberá kapitola 4. Vplyv tvorby SEI vidieť aj na obr. 35, kde po prvom nabití bola kapacita 456 mAh/g a po druhom nabití 242 mAh/g . Teda počas prvého cyklu sa spotrebovalo určité množstvo kapacity na tvorbu SEI. Nevratná kapacita v prvom cykle bola 241 mAh/g . V ďalšom cykle bola už len 35 mAh/g . Kapacita po druhom vybití bola 207 mAh/g čo je o 8 mAh/g menej než pri prvom vybití. Predstavu o cyklovateľnosti článku dávajú obr. 36, obr. 37. Vidieť, že kapacita v priebehu cyklov klesala pričom rozdiel medzi kapacitami pri nabíjaní a vybíjaní bol veľmi malý. Vybíjacia kapacita v 10. cykle dosiahla hodnotu 123 mAh/g , čo je zároveň vratná kapacita po 10. cykloch článku. Z RC testu (obr. 40) sa ukázalo, že pri vyššom prúdovom zaťažení kapacita výrazne poklesla. Vybíjacia kapacita v 5. cykle bola 112 mAh/g , v 10. cykle bola viac než dvojnásobne menšia čo spôsobil prúd $4C$ na hodnotu 55 mAh/g , a v 15. cykle bola dosiahnutá kapacita 106 mAh/g .

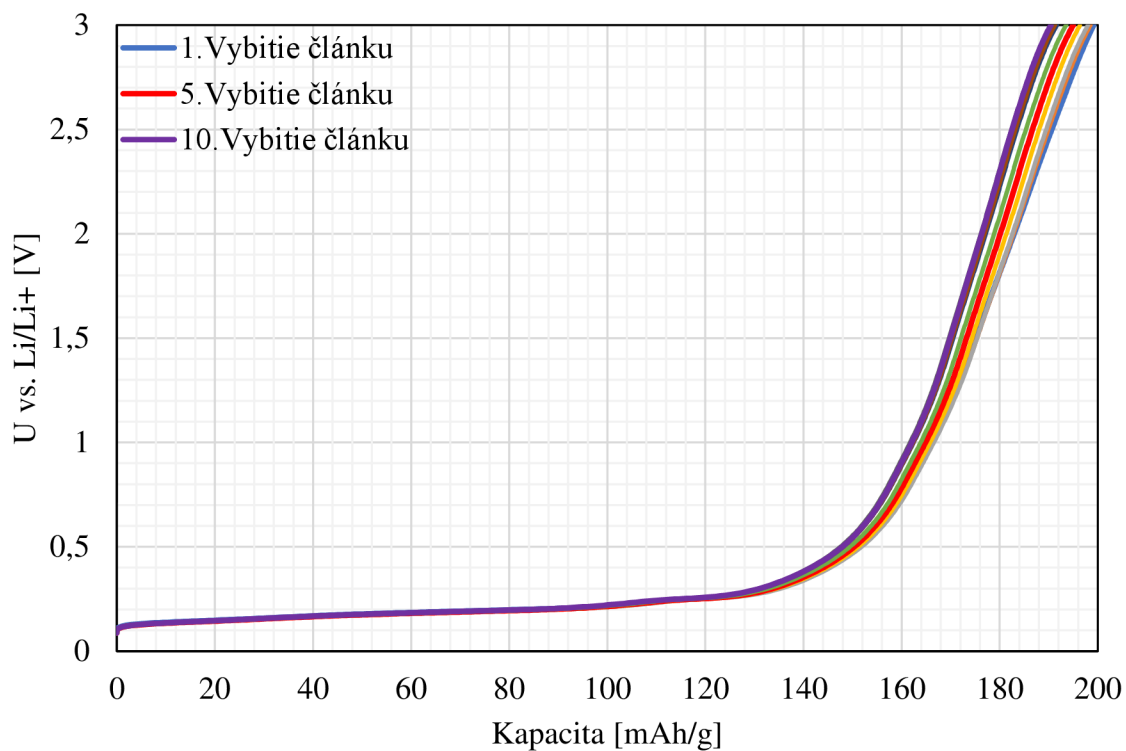
9.2 Záporná elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm² s hrúbkou nanesenej vrstvy 80 μm



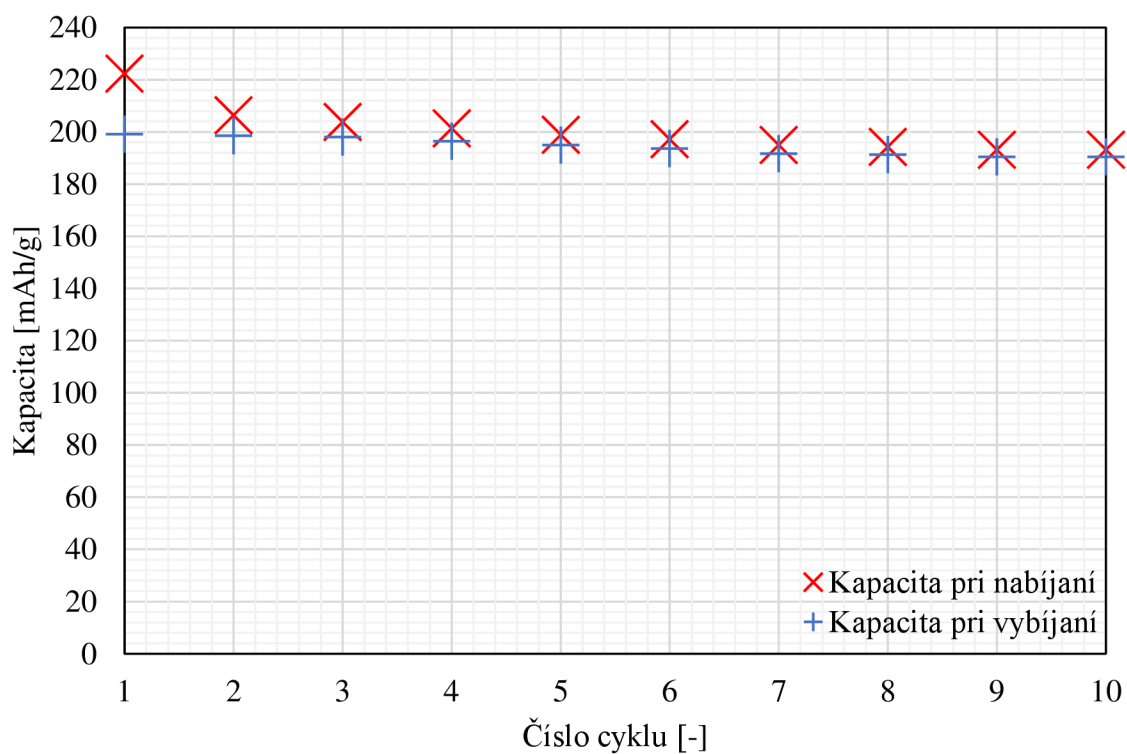
Obr. 41: Prvé dva cykly článku pri použití prúde $I_s = 0,2C$



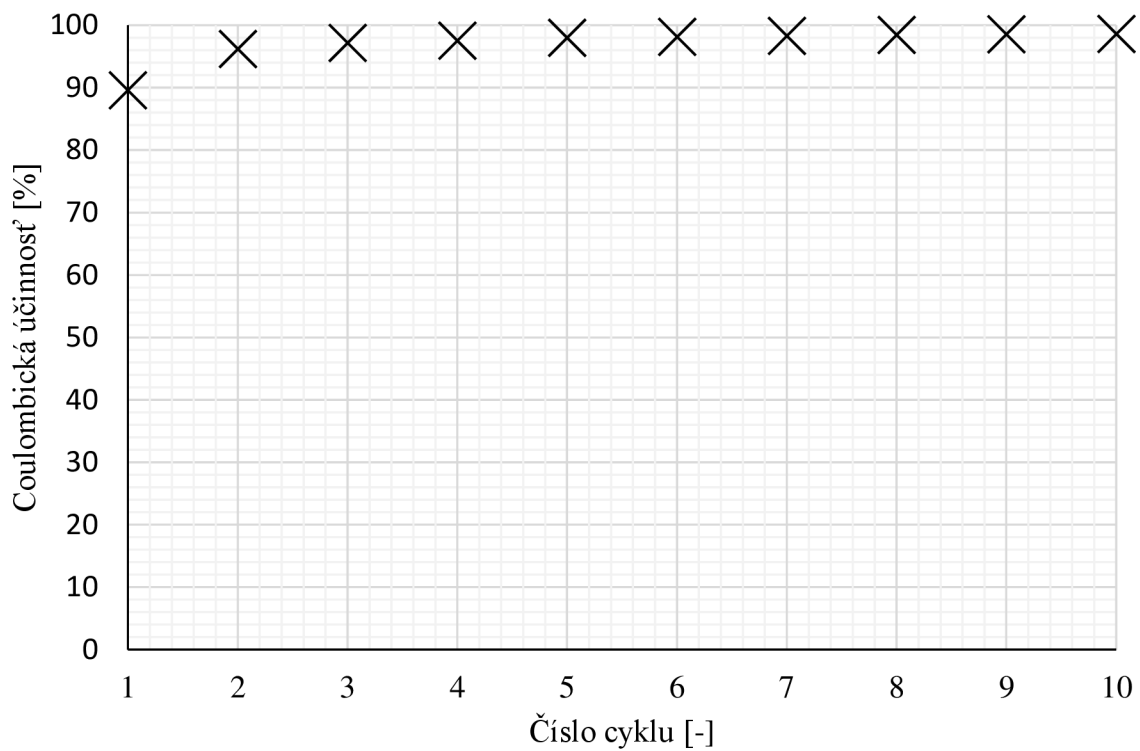
Obr. 42: Zmena kapacity článku počas jeho prvých dvoch cyklov pri použití prúde $I_s = 0,2C$



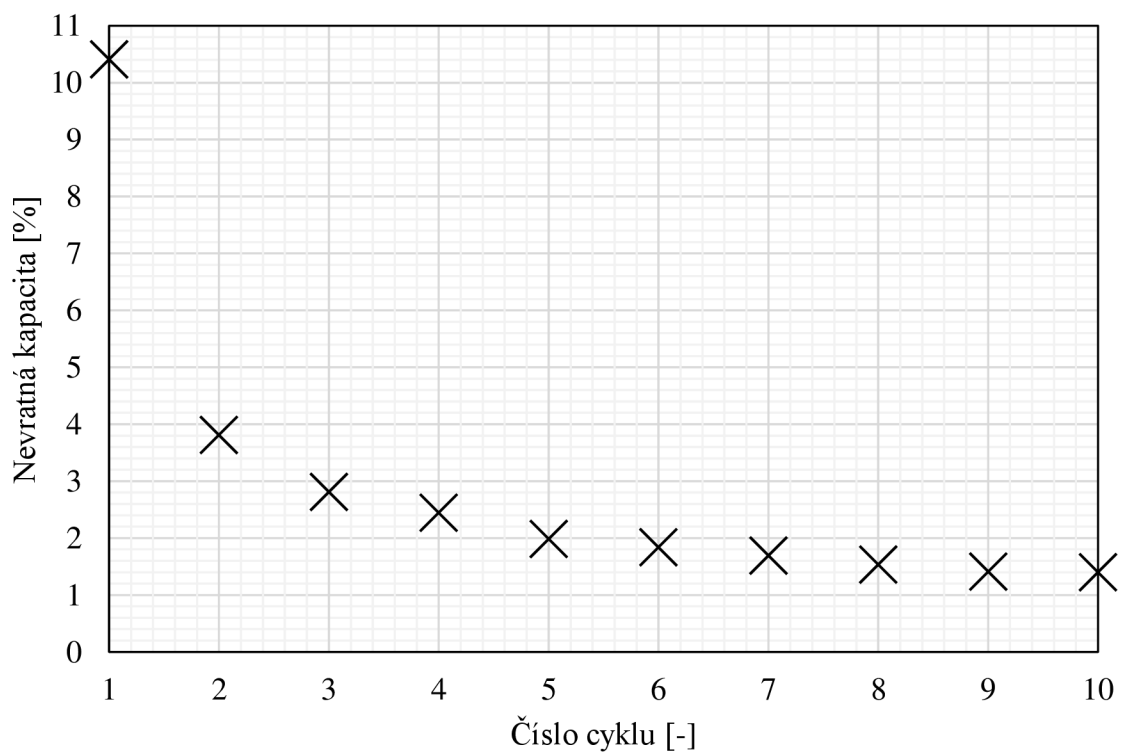
Obr. 43: Zmena vybijacej kapacity počas 10 vybití článku pri prúde $I_s = 1C$



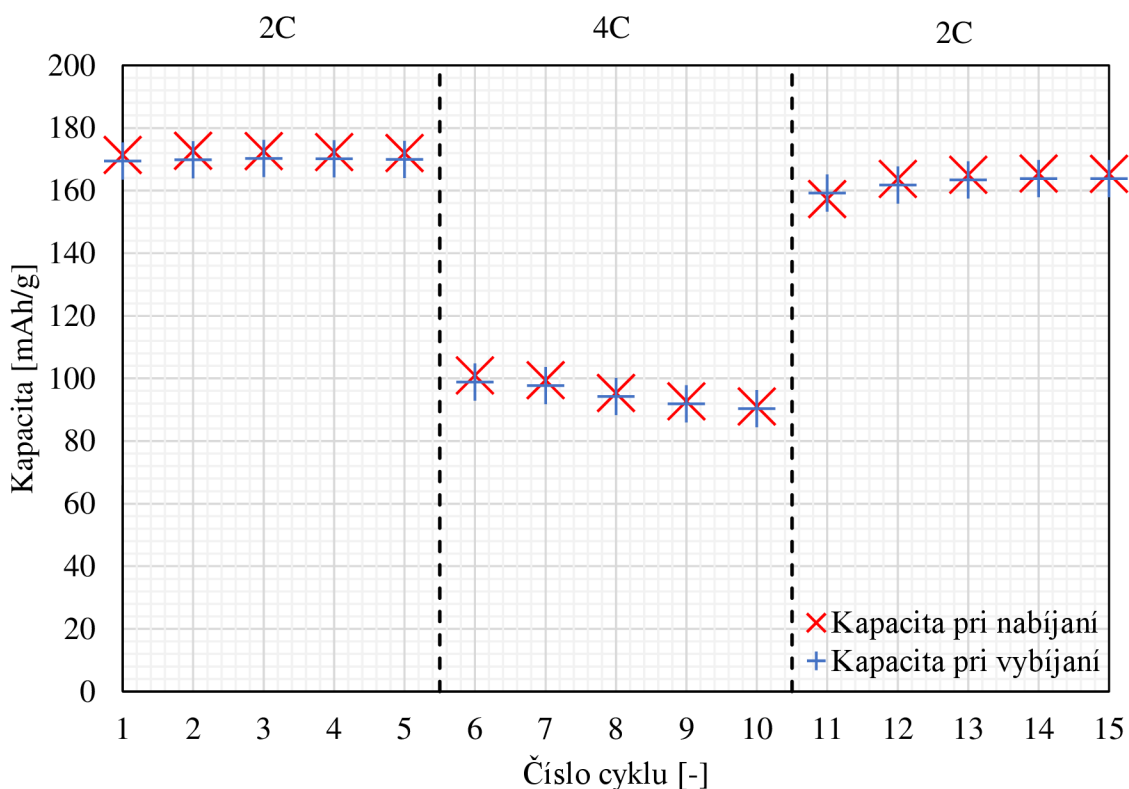
Obr. 44: Zmena kapacity počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 45: Coulombická účinnosť počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 46: Nevratná kapacita počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$

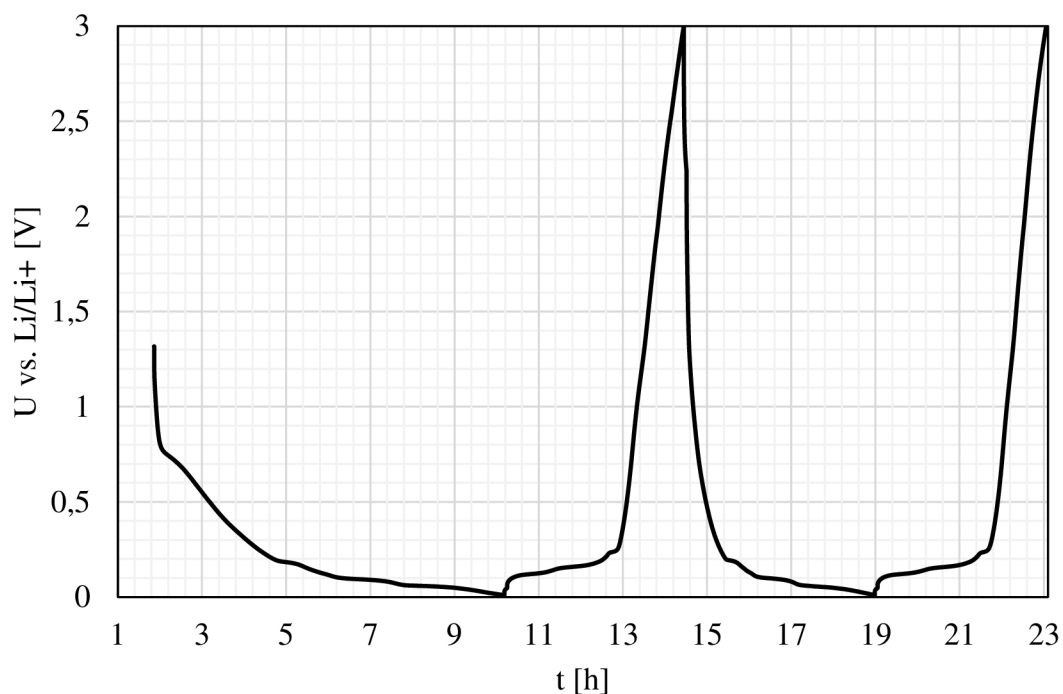


Obr. 47: Rate Capability test: zmena nabíjacej a vybitjacej kapacity článku počas 15 cyklov vyvolaná zmenou prúdu v sekvenci $I_s = 2C; 4C; 2C$

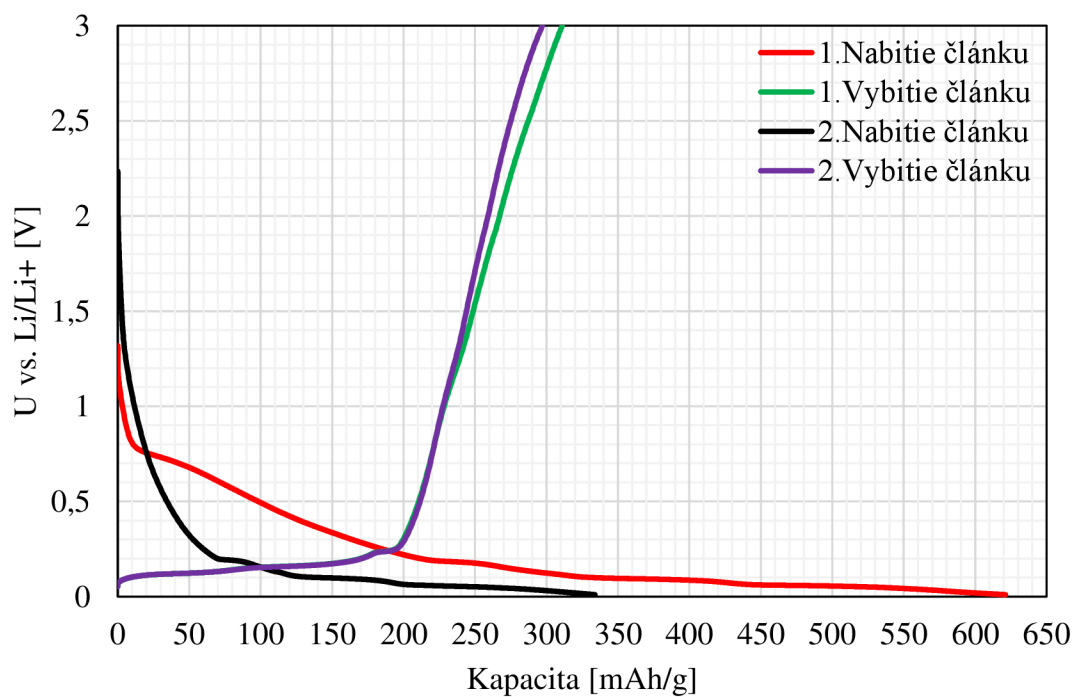
Popis pre elektródu lisovanú tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou nanesej vrstvy $80 \mu\text{m}$:

Z obr. 41. opäť vidieť vplyv SEI vrstvy počas jej formovania na čas 1. nabitia článku. Prvé nabitie trvalo 6 h, pričom druhé približne 4,6 h, opäť pri rovnakom prúde $0,2C$. Z obr. 42 vidieť, že vplyvom formovania SEI klesla kapacita z 450 mAh/g po prvom nabití na 339 mAh/g po druhom nabití. Nevratná kapacita v úvodnom cykle bola 133 mAh/g . V druhom cykle bola už len 34 mAh/g . Kapacita po druhom vybití bola 305 mAh/g čo je o 12 mAh/g menej než pri prvom vybití. Z obr. 43 a obr. 44 opäť vidieť, že kapacita mala pomalý klesajúci trend. Vybitjacia kapacita v 10. cykle dosiahla hodnotu 190 mAh/g . Pri RC teste (obr. 47) rovnako ako pri predchádzajúcej elektróde došlo k výraznému poklesu kapacity pri zmene pretekajúceho prúdu. Vybitjacia kapacita v 5. cykle bola 170 mAh/g , v 10. cykle bola 90 mAh/g , a v 15. cykle bola 164 mAh/g .

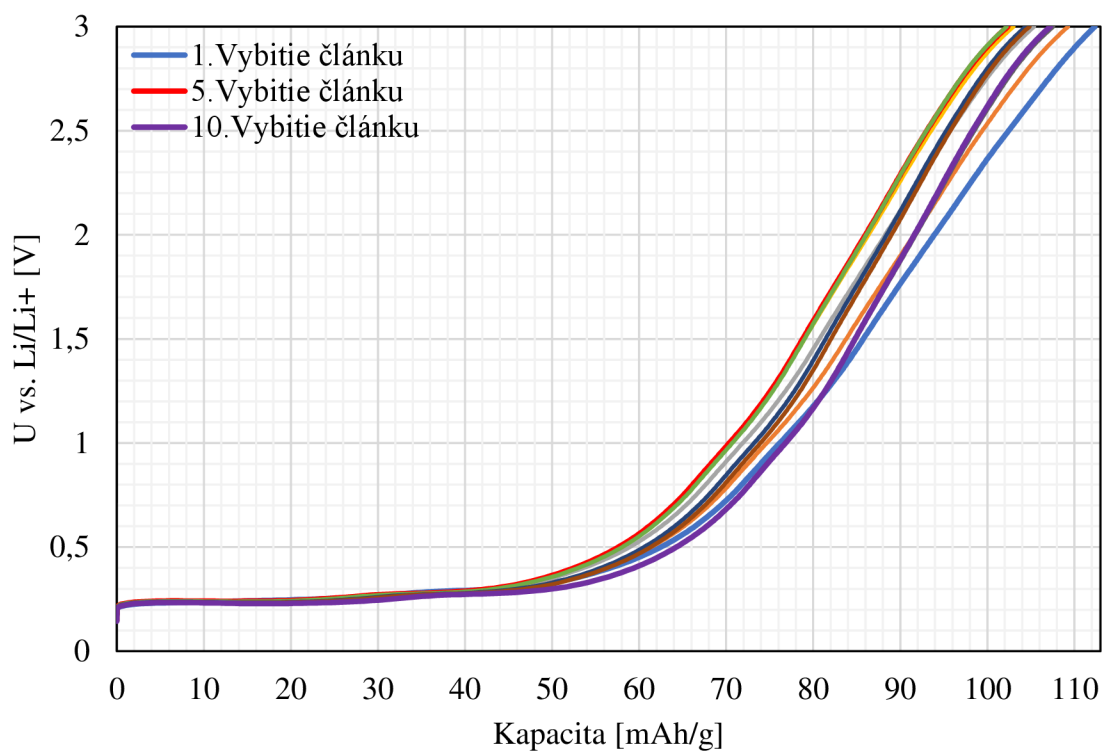
9.3 Záporná elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm^2 s hrúbkou nanesenej vrstvy $200 \text{ }\mu\text{m}$



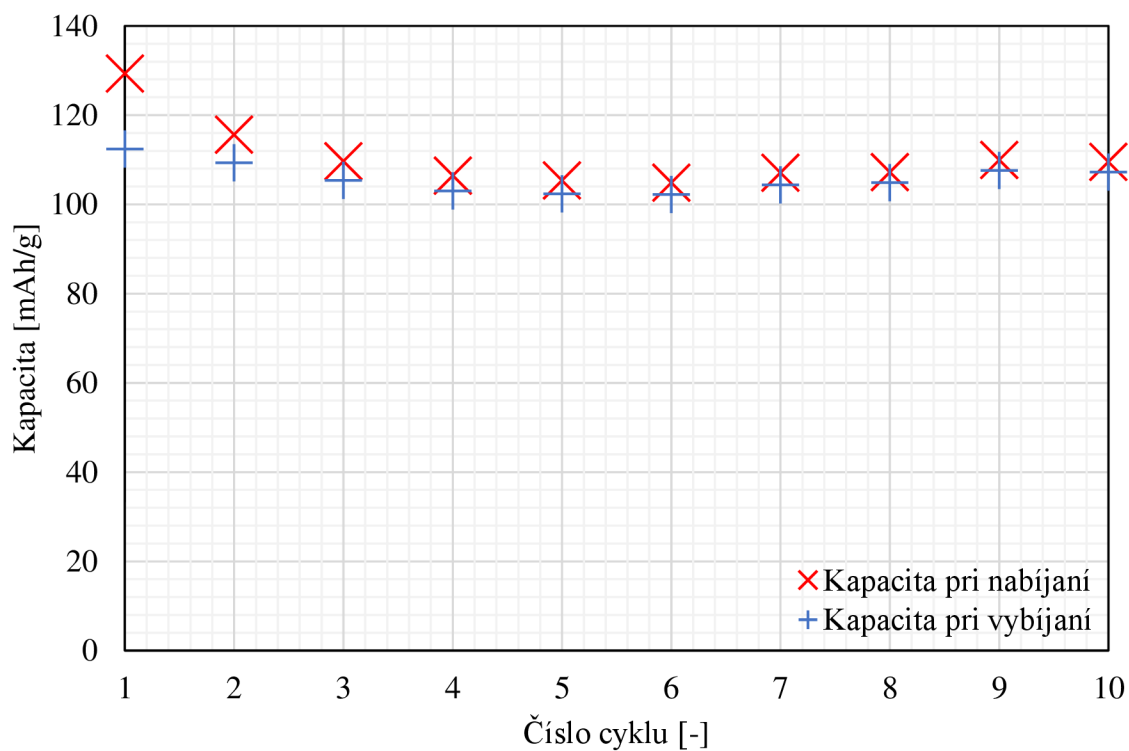
Obr. 48: Prvé dva cykly článku pri použitom prúde $I_s = 0,2C$



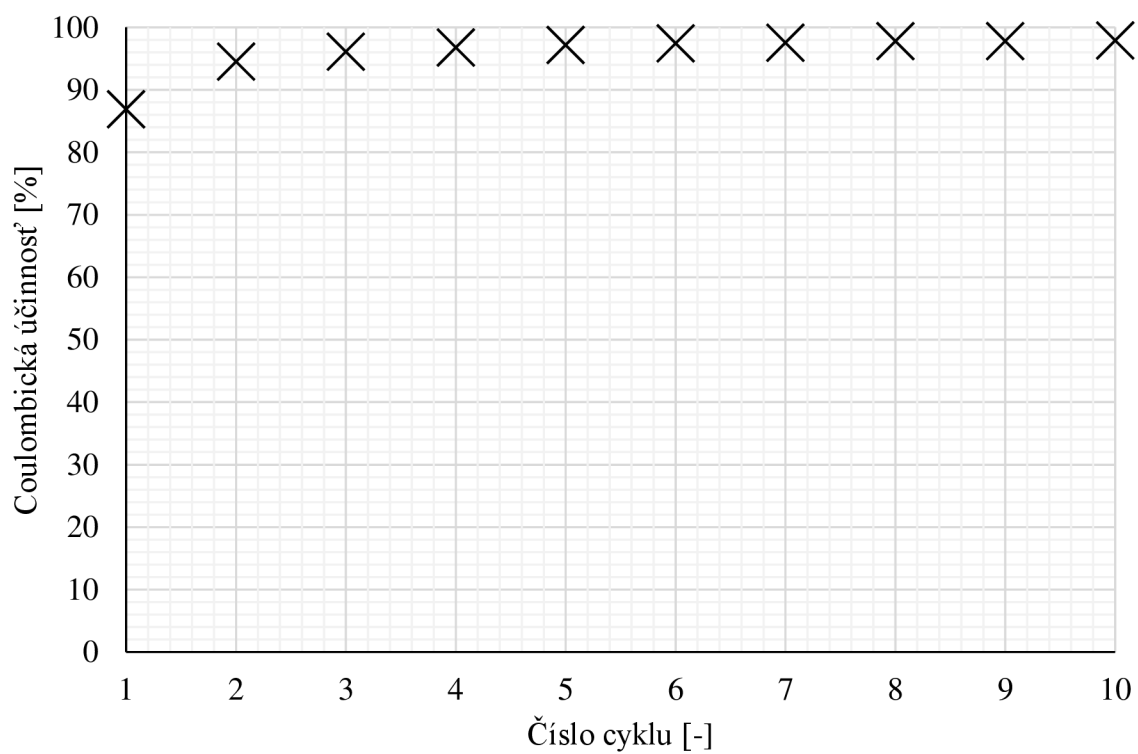
Obr. 49: Zmena kapacity článku počas jeho prvých dvoch cyklov pri použitom prúde $I_s = 0,2C$



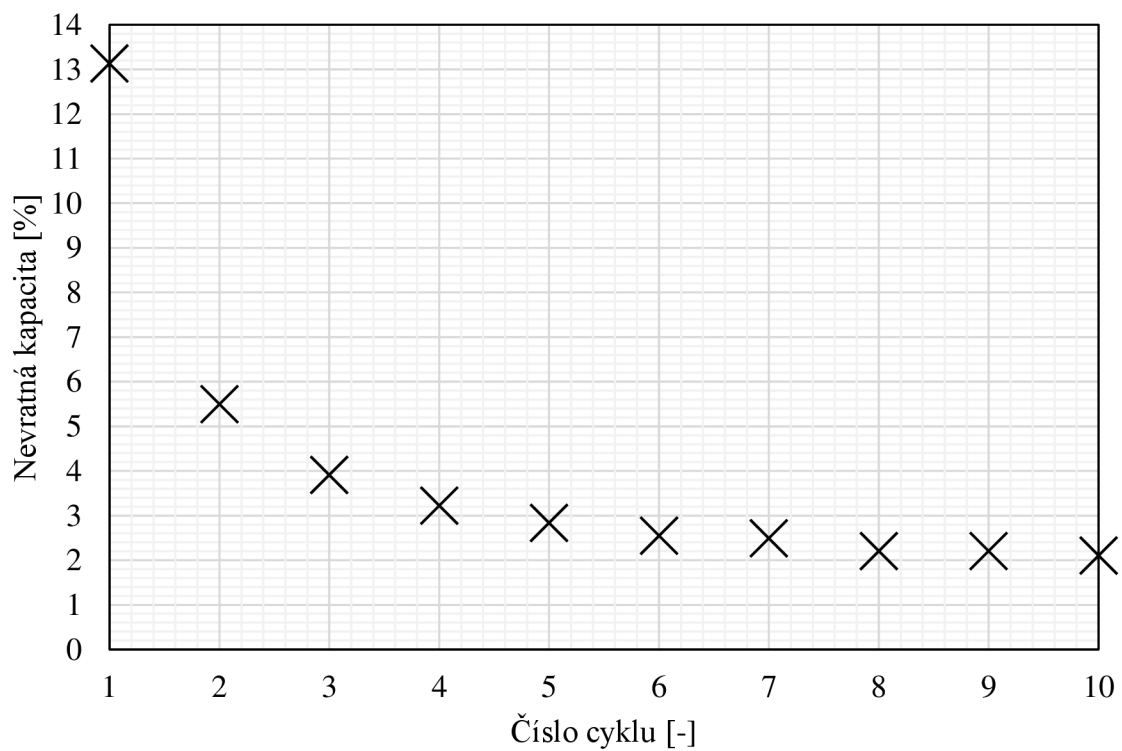
Obr. 50: Zmena vybijacej kapacity počas 10 vybití článku pri prúde $I_s = 1C$



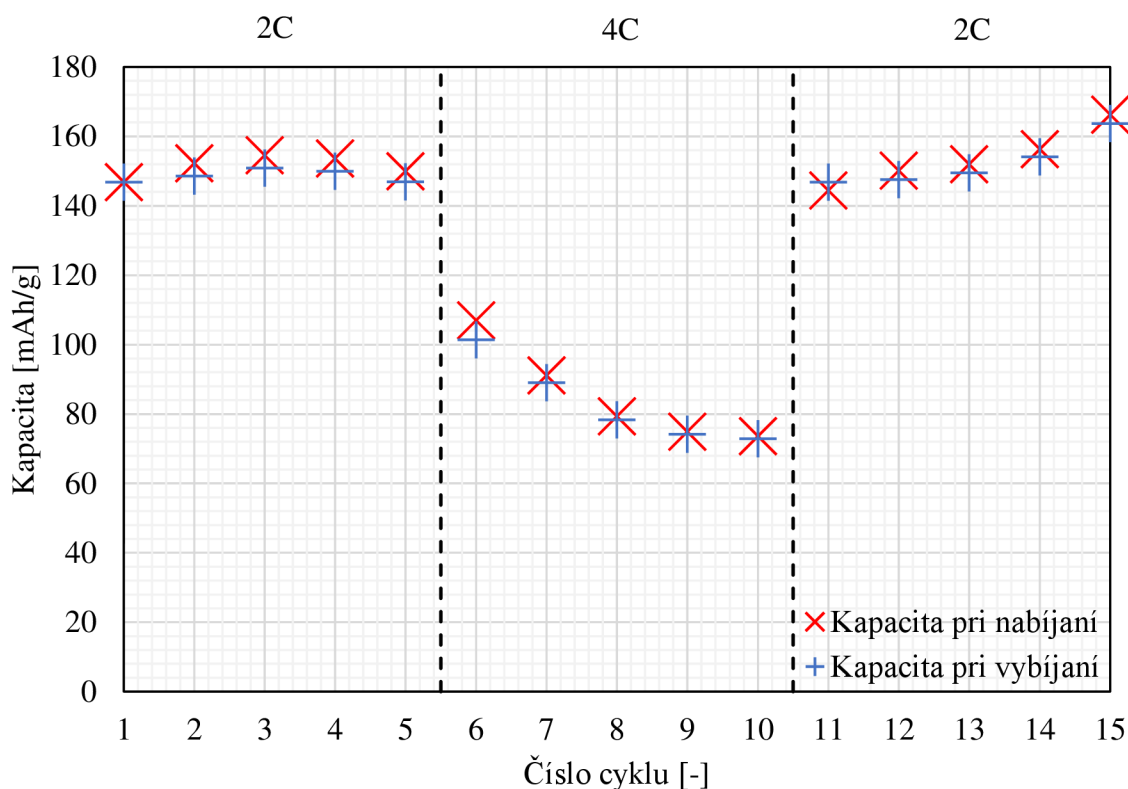
Obr. 51: Zmena kapacity počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 52: Coulombická účinnosť počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 53: Nevratná kapacita počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$

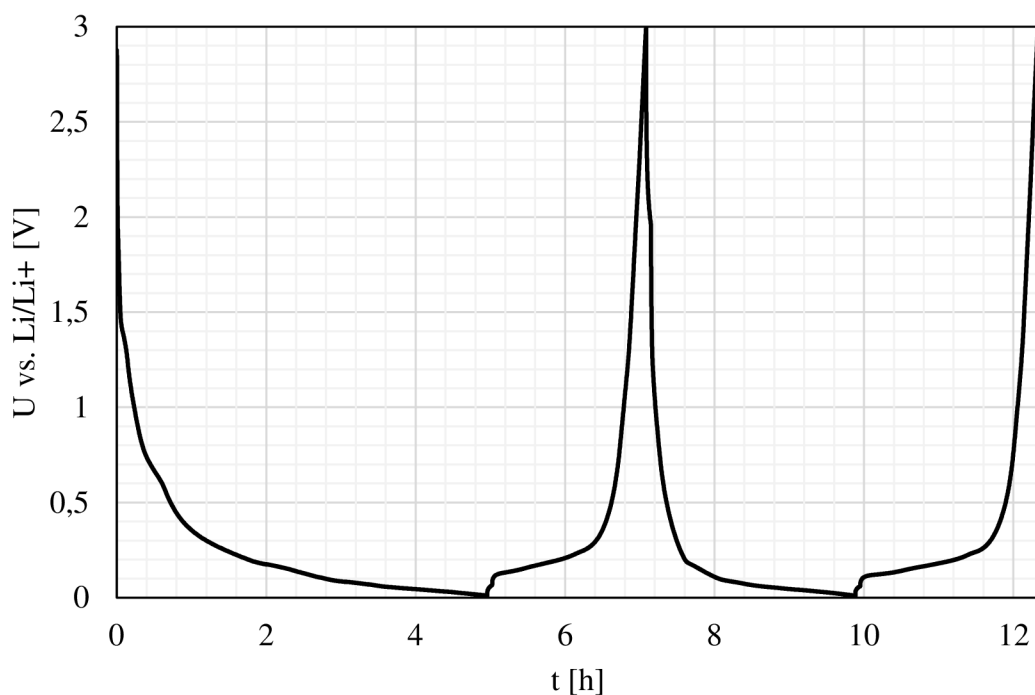


Obr. 54: Rate Capability test: zmena nabíjacej a vybíjacej kapacity článku počas 15 cyklov vyvolaná zmenou prúdu v sekvenci $I_s = 2C; 4C; 2C$

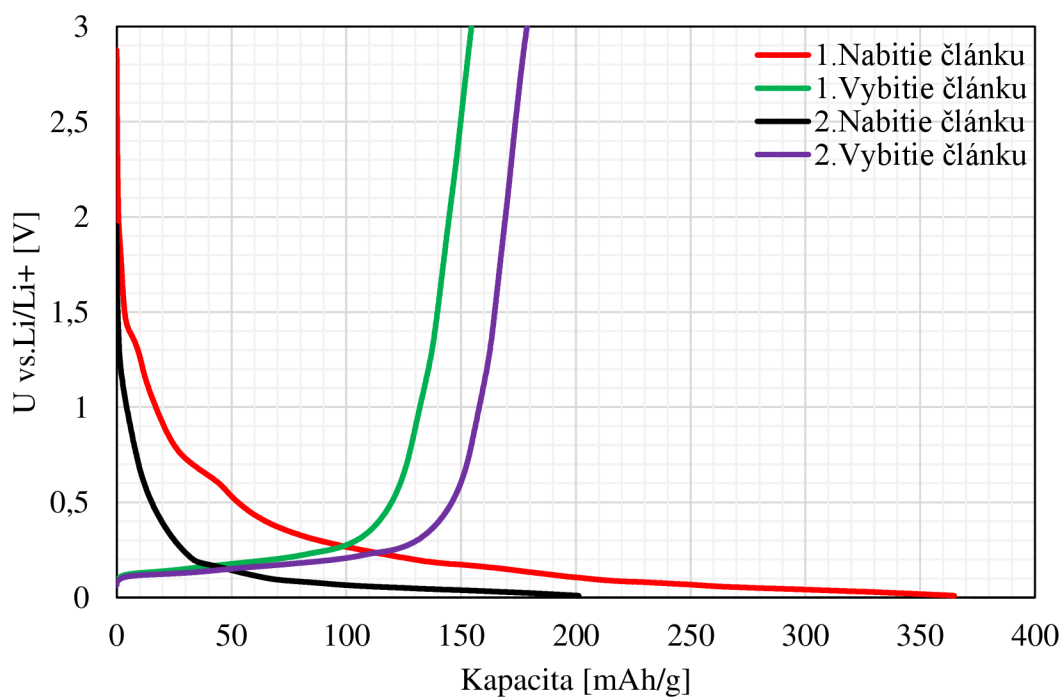
Popis pre elektródu lisovanú tlakom 500 kg/cm^2 s hrúbkou nanesej vrstvy $200 \mu\text{m}$:

Formovanie SEI malo opäť vplyv na čas 1. nabitia článku, vid' obr. 48. Prvé nabitie trvalo 8,3 h, pričom druhé 4,6 h pri rovnakom prúde $0,2C$. Ďalej tvorba SEI na tejto elektróde spôsobila pokles kapacity článku, vid' obr. 49. Konkrétne po prvom nabití z 621 mAh/g na 333 mAh/g po druhom nabití. Nevratná kapacita v úvodnom cykle bola 310 mAh/g . V druhom cykle bola už len 37 mAh/g . Kapacita po druhom vybití bola 296 mAh/g čo je o 15 mAh/g menej než pri prvom vybití. Z obr. 50 a obr. 51 vidieť, že kapacita do 6. cyklu mierne klesala a následne až do 10 cyklu mierne rástla. Vybíjacia kapacita v 10. cykle dosiahla hodnotu 107 mAh/g . Pri RC (obr. 54) teste rovnako ako pri predchádzajúcich elektródach došlo k výraznému poklesu kapacity pri zmene pretekajúceho prúdu. Vybíjacia kapacita v 5. cykle bola 147 mAh/g , v 10. cykle bola 73 mAh/g , a v 15. cykle bola 164 mAh/g .

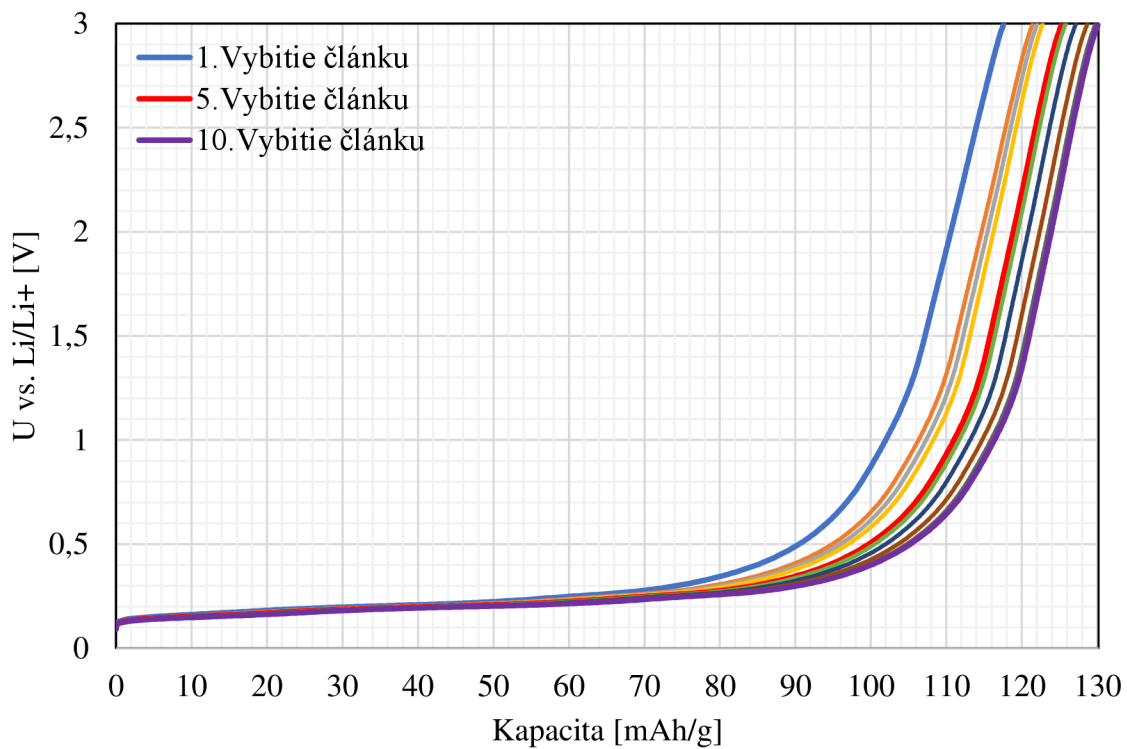
9.4 Záporná elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou nanesenej vrstvy $200 \mu\text{m}$



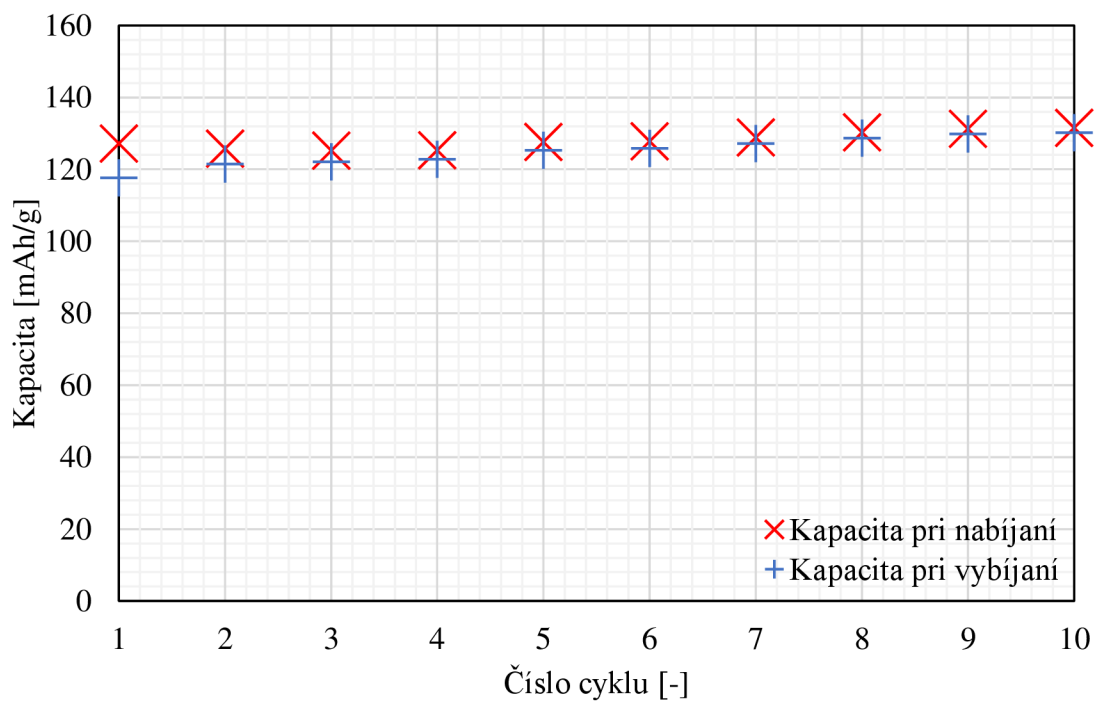
Obr. 55: Prvé dva cykly článku pri použití prúde $I_s = 0,2C$



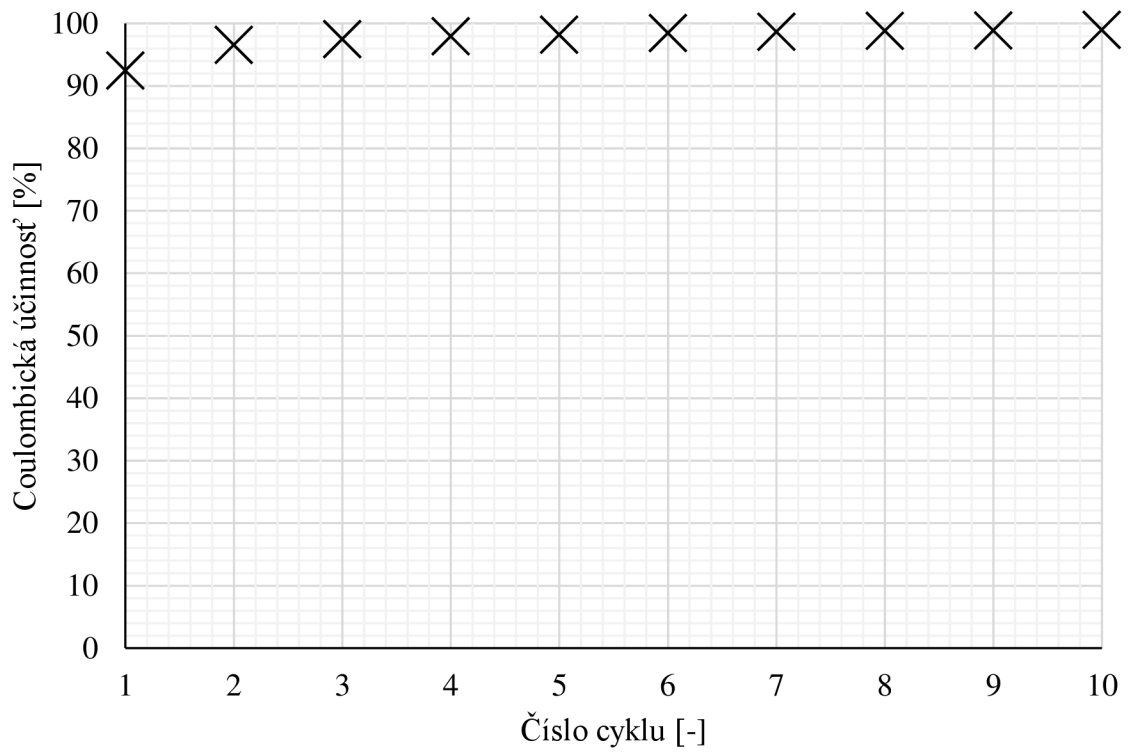
Obr. 56: Zmena kapacity článku počas jeho prvých dvoch cyklov pri použití prúde $I_s = 0,2C$



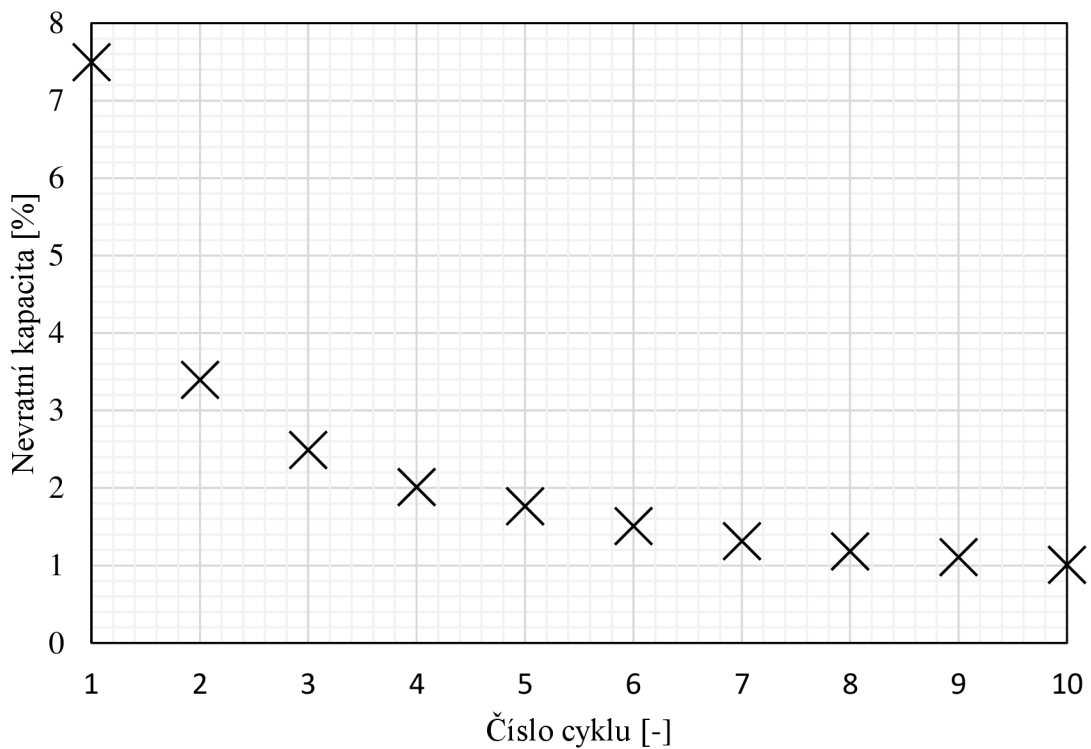
Obr. 57: Zmena vybijacej kapacity počas 10 vybití článku pri prúde $I_s = 1C$



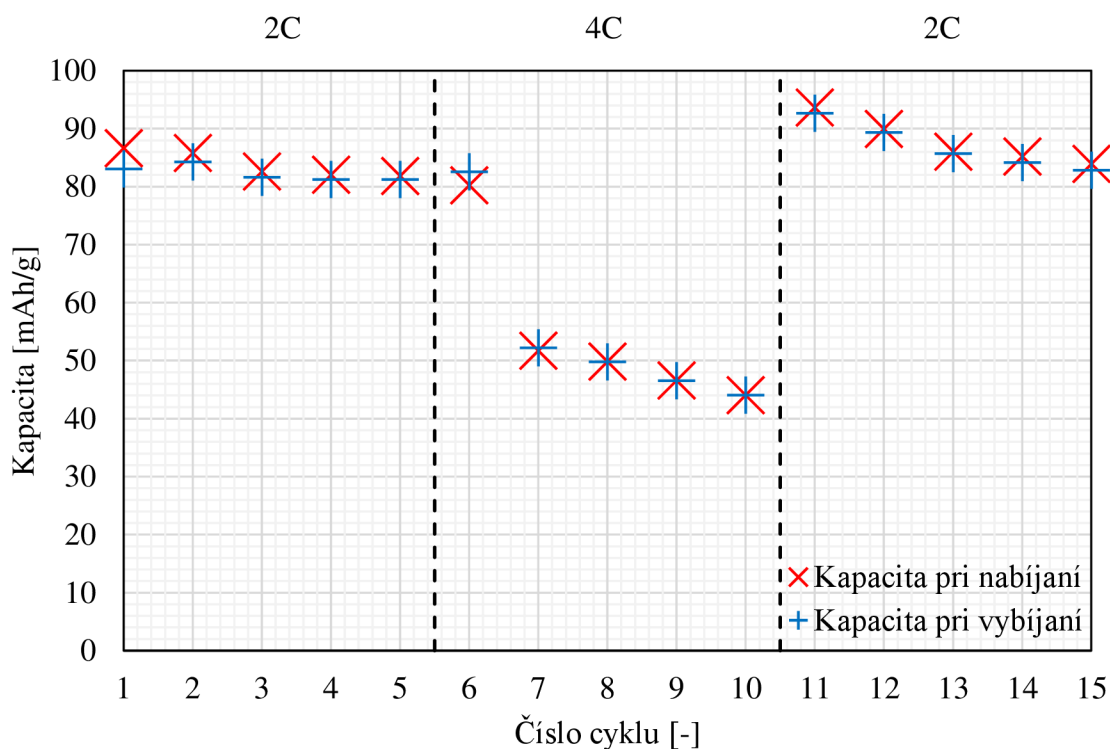
Obr. 58: Zmena kapacity počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 59: Coulombická účinnosť počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 60: Nevratná kapacita počas 10 cyklov článku pri prúde $I_s = 1C$



Obr. 61: Rate Capability test: zmena nabíjacej a vybíjacej kapacity článku počas 15 cyklov vyvolaná zmenou prúdu v sekvencii $I_s = 2C; 4C; 2C$

Popis pre elektródu lisovanú tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou nanesej vrstvy $200 \mu\text{m}$:

Aj v prípade tejto elektródy sa prejavila tvorba SEI prostredníctvom rozdielneho času medzi prvým a druhým nabitím článku. Je to zjavné z obr. 55. Tvorba SEI sa ďalej prejavila v podobe výraznejšej straty kapacity v prvých dvoch cykloch článku pri prúde $0,2C$ (obr. 56). Prvé nabitie trvalo približne 5 h, druhé nabitie 2,8 h. Kapacita poklesla po prvom nabití z 365 mAh/g na 201 mAh/g po druhom nabití. Nevratná kapacita bola po prvom cykle 211 mAh/g a po druhom cykle 22 mAh/g . Kapacita po druhom vybití bola 179 mAh/g čo je o 25 mAh/g viac než po prvom vybití článku. Z obr. 57 a obr. 58 vidieť, že kapacita počas jednotlivých cyklov mierne rástla čo je zmena oproti ostatným elektródam. V 10. cykle mal článok vybijaciu kapacitu 130 mAh/g . Pri RC teste (obr. 61) opäť kapacita klesla zmenou nabíjacieho a vybijacieho prúdu, najviac sa to prejavilo pri prúde $4C$. Neočakávane v 6. cykle nedošlo k skoro žiadnemu poklesu kapacity, tento údajový bod možno považovať za chybný, pretože v ďalších cykloch sa kapacita vyvíjala rovnakým trendom ako pri ostatných elektródach. Vybijacia kapacita v 5. cykle bola 81 mAh/g , v 10. cykle bola 44 mAh/g , a v 15. cykle bola 83 mAh/g .

10. VYHODNOTENIE A POROVNANIE VÝSLEDKOV

Hodnoty nabíjajících a vybíjajících kapacit počas 1. cyklu článku pri prúde $I_s = 0,2C$ spolu s odpovedajúcou hodnotou nevratnej kapacity sú uvedené v tabuľke č. 8. Prvý. cyklus článku je totiž dôležitý z pohľadu straty kapacity vplyvom formovania SEI vrstvy. Na obr. č. 62 sú porovnané hodnoty nevratnej kapacity v závislosti na lisovacom tlaku a hrúbke vrstvy. Výsledky hovoria jasne. Elektródy lisované tlakom 500 kg/cm^2 dosiahli vyššiu hodnotu nevratnej kapacity v úvodnom cykle článku než elektródy lisované tlakom 2000 kg/cm^2 . Nižší lisovací tlak totiž stlačil aktívnu hmotu menej, teda pórovitosť elektródy resp. merná plocha bola väčšia. Z toho vyplýva, že sa musela vytvoriť aj SEI vrstva na väčšej ploche, čím došlo k vyšším kapacitným stratám. Zároveň vyššiu hodnotu nevratnej kapacity dosahovali elektródy s hrúbkou vrstvy $200 \text{ }\mu\text{m}$. Väčšia vrstva elektródovej zmesi umožnila formovanie SEI vrstvy do väčšej hĺbky pórov a tým došlo opäť k vyšším stratám kapacity. Najnižšiu hodnotu nevratnej kapacity ($Q_{\text{Nevratná}} = 133 \text{ mAh/g}$) v úvodnom cykle článku dosiahla elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $80 \text{ }\mu\text{m}$. A najvyššiu hodnotu ($Q_{\text{Nevratná}} = 310 \text{ mAh/g}$) dosiahla elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $200 \text{ }\mu\text{m}$. Obrázok 63 percentuálne vyjadruje nevratnú kapacitu v úvodnom cykle. Nevratná kapacita sa pohybovala od cca 50 % do 58 % u všetkých elektród. Ako vidieť z tohto obrázku, elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $80 \text{ }\mu\text{m}$ mala najnižšiu nevratnú kapacitu, len okolo 30 %.

Po prvých dvoch cykloch článku pri prúde $I_s = 0,2C$ nasledovalo nabíjanie a vybíjanie elektródy v ďalších desiatich cykloch pri prúde $I_s = 1C$. Cieľom bolo zistiť, ktorá zo 4 elektród dosiahne najlepšiu hodnotu vratnej kapacity v tomto 12. cykle, resp. ktorá z elektród má najlepšiu cyklovateľnosť. Dôležité hodnoty zistené pri cyklovaní elektród prúdom $1C$ sú uvedené v tabuľke č. 9, hodnoty vratnej kapacity jednotlivých elektród v 12. cykle článku znázorňuje obr. 64. Vidieť, že elektródy lisované tlakom 2000 kg/cm^2 dosiahli najvyššiu hodnotu vratnej kapacity. Dalo by sa predpokladať, že práve tieto elektródy dosiahnu menšiu vratnú kapacitu kvôli menšej pórovitosti. Ich vyššia vratná kapacita je spôsobená menšími kapacitnými stratami, ktoré nastali u elektród lisovaných tlakom 500 kg/cm^2 v dôsledku objemových zmien čiastočiek grafitu a ich oddelením od zvyšku elektródy vplyvom rýchlejšej interkalácie a deinterkalácie iónov lítia z a do grafitu. Ďalej z obr. 64 vidieť, že elektródy s hrúbkou vrstvy $200 \text{ }\mu\text{m}$ mali menšiu vratnú kapacitu v porovnaní s elektródami s $80 \text{ }\mu\text{m}$ vrstvou v rámci oboch lisovacích tlakov. Bolo to spôsobené tým, že pri pôsobení rovnakého tlaku na rozdielnu hrúbku nanosennej vrstvy sa tenšia vrstva stlačila viac než vrstva hrubšia, resp. hustota tenšej vrstvy sa teda zvýšila (tým sa zvýšila aj jej elektrická vodivosť), ale keďže bola dostatočne tenká ($80 \text{ }\mu\text{m}$), elektrolyt ešte relatívne dobre dokázal zmáčať póry a pri rýchlejšom vybíjaní (prúd $1C$) sa ióny lítia dokázali rýchlejšie dostať z grafitu v porovnaní s hrubšou vrstvou. Z hrubšej vrstvy trvala deinterkalácia

atómov lítia dlhší čas, a kvôli menšej hustote vrstvy sa tu taktiež uplatnili príspevky kapacitných strát spôsobené objemovými zmenami grafítu. Najvyššiu vratnú kapacitu dosiahla elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $80 \text{ }\mu\text{m}$ ($Q_{\text{vratná}} = 190 \text{ mAh/g}$), čiže cyklovateľnosť mala najlepšiu. Najnižšiu vratnú kapacitu dosiahla elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $200 \text{ }\mu\text{m}$ ($Q_{\text{vratná}} = 107 \text{ mAh/g}$), cyklovateľnosť mala najhoršiu. Ako je vidieť na obr. 65 Coulombická účinnosť v 12. cykle bola vysoká, pohybovala sa nad 97 %. Všetky elektródy počas cyklovania prúdom 1C dosahovali vysokú Coulombickú účinnosť a malú hodnotu nevratnej kapacity v týchto cykloch (viď. kapitola 9).

Po 10 cykloch článku pri použití prúde 1C, nasledoval Rate Capability test. V RC teste sa opäť cyklovala príslušná elektróda prúdmi 2C (5 cyklov), 4C (5 cyklov), 2C (5 cyklov). Cieľom testu bolo zistiť ako sa zmení vratná kapacita pri väčších zmenách prúdu. V tabuľke č. 10 sú uvedené hodnoty vybijacích kapacít. Z nameraných údajov vidieť, že po zvýšení prúdu z 2C na 4C kapacity elektród klesli zhruba o polovicu a po následnom znížení prúdu na 2C sa vrátili hodnoty vybijacích kapacít skoro na rovnakú úroveň ako v 17. cykle. Vybijacia kapacita elektród 500 kg/cm^2 , $80 \text{ }\mu\text{m}$ a 2000 kg/cm^2 , $80 \text{ }\mu\text{m}$ v 27. cykle oproti kapacite v 17. cykle bola o niečo nižšia. Toto sa netýka elektród lisovaných tlakom 500 kg/cm^2 , $200 \text{ }\mu\text{m}$ a 2000 kg/cm^2 , $200 \text{ }\mu\text{m}$. Tieto elektródy dosahovali vyššiu vybijaciu kapacitu v 27. cykle než v 17. cykle, čo mohlo byť spôsobené štruktúrnymi zmenami v elektródach pri použití vyšších prúdov. Pokles vybijacích kapacít elektród pri zmene prúdu z 2C (17. cyklus) na 4C (22. cyklus) je spôsobený materiálovým obmedzením grafítu ako aktívneho materiálu zápornej elektródy, pretože tento materiál má obmedzenia v rýchlosti prijímania (nabíjanie) a odovzdávania (vybíjanie) iónov lítia. Pri rýchlych zmenách prúdu nie je schopný všetky ióny prijať alebo odovzdať, teda ióny uviaznu v elektróde alebo sa do nej nedostanú a preto nastáva pokles kapacity. Najvyššiu a zároveň rovnakú vratnú kapacitu dosiahli elektródy lisované tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $80 \text{ }\mu\text{m}$ a 500 kg/cm^2 s $200 \text{ }\mu\text{m}$ vrstvou ($Q_{\text{vratná}} = 164 \text{ mAh/g}$). Najnižšiu vratnú kapacitu dosiahla elektróda lisovaná tlakom 2000 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy $200 \text{ }\mu\text{m}$ ($Q_{\text{vratná}} = 83 \text{ mAh/g}$).

Tab. 8: Hodnoty kapacít počas 1. cyklu článku pri použití prúde $I_s = 0,2C$

Por. č. elektródy	Lisovací tlak [kg/cm^2]	Hrúbka vrstvy [μm]	Nabíjacia kapacita v 1. cykle pri $I_s = 0,2C$ [mAh/g]	Vybijacia kapacita v 1. cykle pri $I_s = 0,2C$ [mAh/g]	Nevratná kapacita v 1. cykle pri $I_s = 0,2C$ [mAh/g]	Nevratná kapacita v 1. cykle pri $I_s = 0,2C$ [%]
1.	500	80	456	215	241	52,9
2.	2000	80	450	317	133	29,6
3.	500	200	621	311	310	49,9
4.	2000	200	365	154	211	57,8

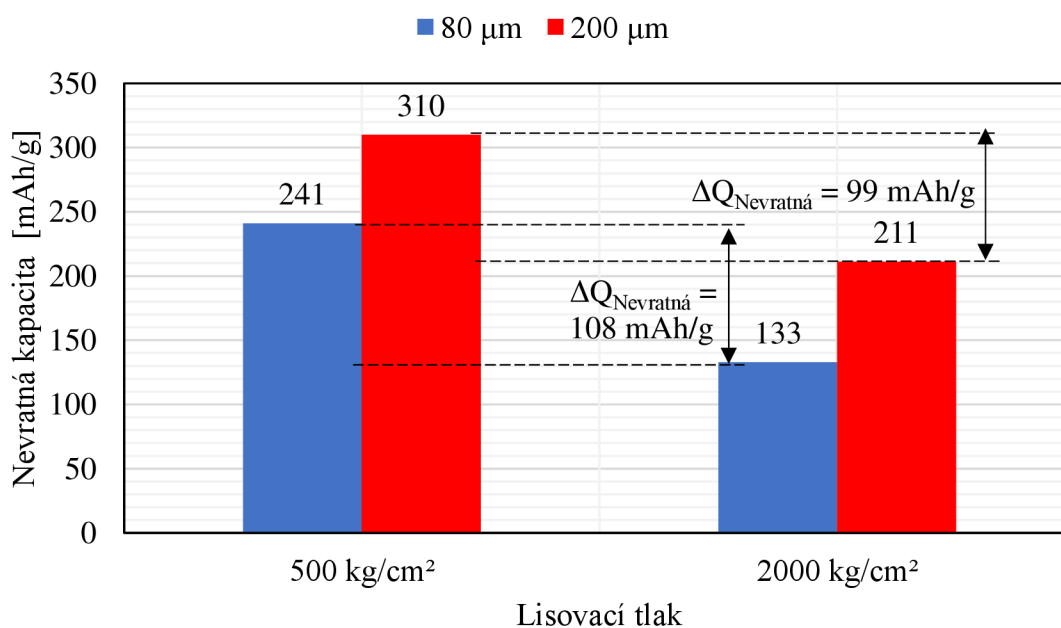
Tab. 9: Hodnoty kapacít a Coulombickej účinnosti v 12. cykle článku pri $I_s = 1C$

Por. č. elektródy	Lisovací tlak [kg/cm^2]	Hrúbka vrstvy [μm]	Nabíjacia kapacita v 12. cykle pri $I_s = 1C$ [mAh/g]	Vybíjacia kapacita v 12. cykle pri $I_s = 1C$ [mAh/g]	Coulombická účinnosť v 12. cykle pri $I_s = 1C$ [%]
1.	500	80	126	123	97,6
2.	2000	80	193	190	98,4
3.	500	200	110	107	97,3
4.	2000	200	131	130	99,2

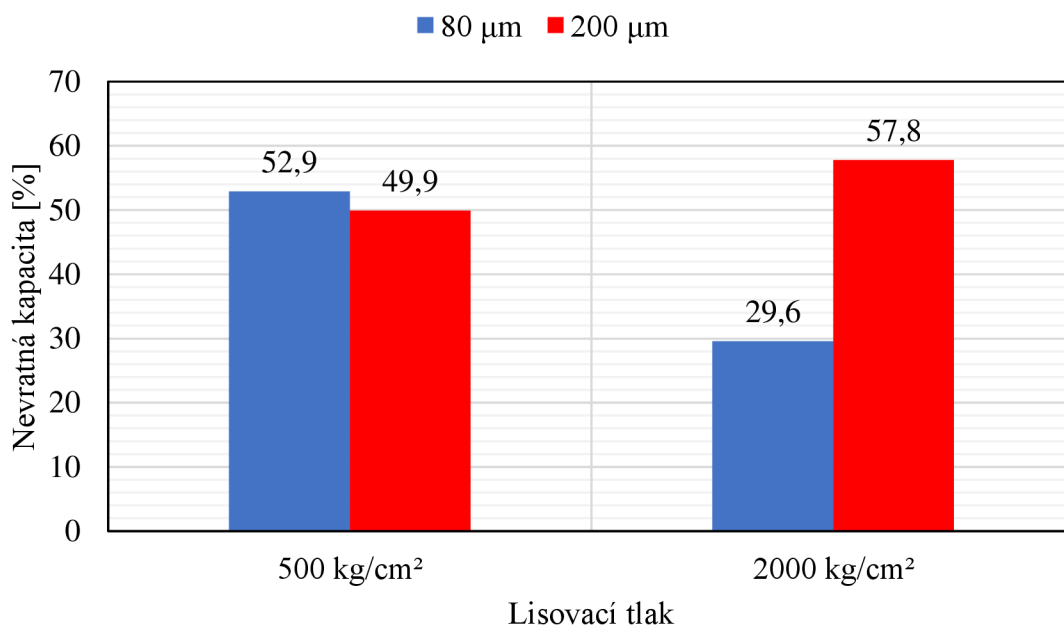
Tab. 10: Hodnoty kapacít elektród v RC testoch

Por. č. elektródy	Lisovací tlak [kg/cm^2]	Hrúbka vrstvy [μm]	Vybíjacia kapacita v 17. cykle (RC test) pri $I_s = 2C$ [mAh/g]	Vybíjacia kapacita v 22. cykle (RC test) pri $I_s = 4C$ [mAh/g]	Vybíjacia kapacita v 27. cykle (RC test) pri $I_s = 2C$ [mAh/g]
1.	500	80	112	55	106
2.	2000	80	170	90	164
3.	500	200	147	73	164
4.	2000	200	81	44	83

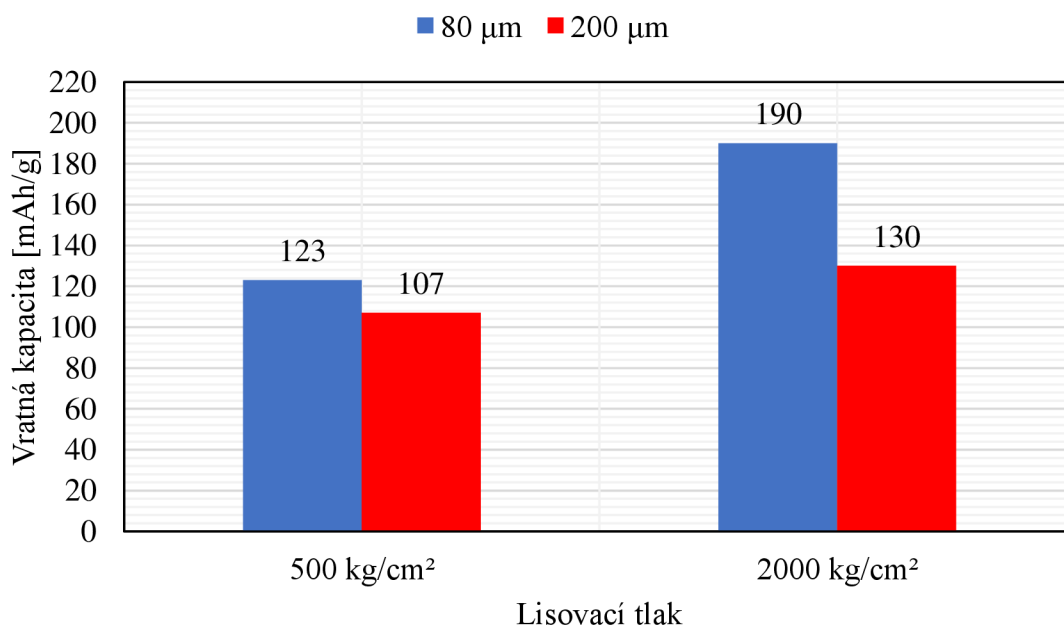
Pozn.: V tabuľkách č. 8, 9 a 10 sú uvedené hodnoty vybíjajúcich kapacít, tieto hodnoty sú zároveň hodnotami vratných kapacít.



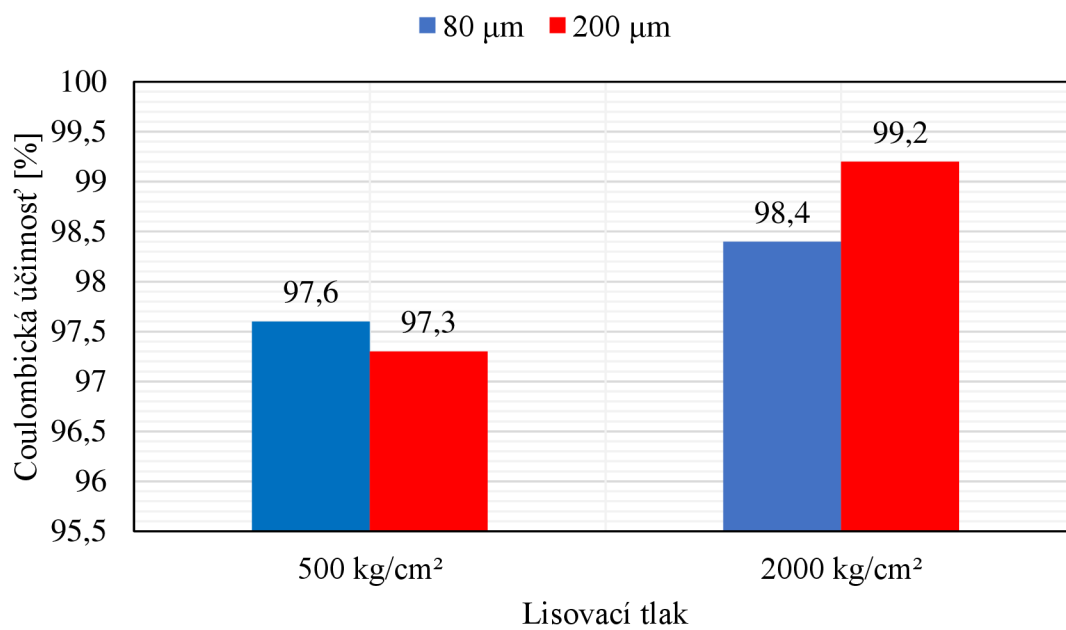
Obr. 62: Závislosť nevratnej kapacity zápornej elektródy na lisovacom tlaku a hrúbke vrstvy v 1. cykle článku pri použitom prúde $I_s = 0,2C$



Obr. 63: Závislosť nevratnej kapacity zápornej elektródy na lisovacom tlaku a hrúbke vrstvy v 1. cykle článku pri použitom prúde $I_s = 0,2C$



Obr. 64: Závislosť vratnej kapacity zápornej elektródy na lisovacom tlaku a hrúbke vrstvy v 12. cykle článku pri použitom prúde $I_s = 1C$



Obr. 65: Závislosť Coulombickej účinnosti na lisovacom tlaku a hrúbke vrstvy v 12. cykle článku pri použitom prúde $I_s = 1C$

11. ZÁVER

V prvej časti práce bola rozobratá teória, ktorá sa zaoberala predovšetkým problematikou li-ion článkov. Cieľom bolo pochopiť princíp činnosti a elektrochemické deje, ktoré v článkoch prebiehajú a taktiež pochopiť elektrochemické správanie zápornej elektródy, kde bol ako aktívny materiál používaný prírodný grafit. Tieto poznatky boli totiž dôležité pre následnú analýzu jednotlivých elektród v druhej, praktickej časti práce. Celkovo boli vyrobené 4 typy záporných elektród. Elektróda lisovaná tlakom 500 kg/cm^2 s hrúbkou vrstvy elektródovej hmoty $80 \text{ }\mu\text{m}$, ďalej elektródy: 2000 kg/cm^2 $80 \text{ }\mu\text{m}$, 500 kg/cm^2 $200 \text{ }\mu\text{m}$ a 2000 kg/cm^2 $200 \text{ }\mu\text{m}$.

Po jednotlivých meraniach a po vyhodnotení výsledkov bolo zistené, že vplyv tlaku významným spôsobom ovplyvňuje elektrochemické vlastnosti elektródy. Lisovací tlak 2000 kg/cm^2 obecné spôsobil väčšie stlačenie pórov v elektródovej hmote, než tlak 500 kg/cm^2 . Tým došlo k zníženiu mernej plochy elektródy, SEI vrstva sa teda formovala na menšej ploche, čím skonzumovala menej kapacity v 1. cykle článku pri prúde $I_s = 0,2C$. Elektródy lisované vyšším tlakom dosahovali preto menšiu nevratnú kapacitu. Pri cyklovaní elektród, elektródy lisované tlakom 2000 kg/cm^2 dosiahli v 12. cykle článku pri $I_s = 1C$ najvyššiu vratnú kapacitu. To bolo spôsobené menšími kapacitnými stratami, ktoré nastali práve pri elektródach lisovaných tlakom 500 kg/cm^2 v dôsledku objemových zmien čiastočiek grafitu a ich oddelením od zvyšku elektródy vplyvom rýchlejšej interkalácie a deinterkalácie iónov lítia z a do grafitu. Ukázalo sa, že aj hrúbka nanesej vrstvy elektródovej hmoty má významný vplyv na elektrochemické vlastnosti zápornej elektródy. Väčšia hrúbka vrstvy ($200 \text{ }\mu\text{m}$) umožnila v úvodnom cykle článkov formovanie SEI vrstvy do väčšej hĺbky pórov než pri $80 \text{ }\mu\text{m}$ vrstve, a preto v rámci obidvoch lisovacích tlakov dosahovali vyššiu nevratnú kapacitu elektródy s $200 \text{ }\mu\text{m}$ vrstvou. Pri cyklovaní elektród prúdom $I_s = 1C$ dosiahli elektródy s $200 \text{ }\mu\text{m}$ vrstvou v 12. cykle článku v rámci jednotlivých lis. tlakov menšiu vratnú kapacitu. Bolo to spôsobené tým, že rovnaký tlak pôsobiaci na rôzne hrúbky zvýšil hustotu tenšej vrstvy viac, čoho následkom bola jej vyššia odolnosť proti kapacitným stratám spôsobenými objemovými zmenami grafitu. Z rate-capability testu sa ukázalo, že zvýšením prúdu z $2C$ na $4C$ vratná kapacita pri všetkých elektródach klesla zhruba na polovicu a po jeho následnom znížení na hodnotu $2C$ sa približne vrátila na pôvodnú úroveň. Tento dočasný pokles spôsobil dvojnásobne vyšší prúd, pretože grafit ako materiál má určité obmedzenia v rýchlosti vydávania a prijímania iónov lítia. Zo zistení vyplýva, že pre dosiahnutie čo najnižšej nevratnej kapacity elektródy v úvodnom cykle článku, pre dosiahnutie čo najvyššej vratnej kapacity počas mnohých nabíjajúcich / vybíjajúcich cyklov a pre možnosť použitia čo najvyšších prúdov, je potrebné použiť dobrý pomer medzi lisovacím tlakom a hrúbkou vrstvy elektródovej hmoty. Preto by sa ďalej v práci dalo pokračovať výrobou väčšieho množstva elektród, ktoré by boli lisované tlakmi v menších intervaloch, menšie intervaly taktiež použiť pre nanesenú vrstvu a nájsť optimálny tlak a hrúbku vrstvy pre dosiahnutie čo najlepších výsledkov.

ZDROJE POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] *Electrochemical Cells* [online]. b.r. [cit. 2019-05-24]. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/electrochemical-cells/>
- [2] *Voltaic Cells* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Voltaic_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Voltaic_Cells)
- [3] LOWER, Stephen. *Galvanic cells and Electrodes* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/16%3A_Electrochemistry/24.02%3A_Galvanic_cells_and_Electrodes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/16%3A_Electrochemistry/24.02%3A_Galvanic_cells_and_Electrodes)
- [4] *Electrolytic Cells* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Electrolytic_Cells)
- [5] ANGELOVSKA, Emilija. *Difference Between Primary Cell and Secondary Cell* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <http://www.differencebetween.net/science/difference-between-primary-cell-and-secondary-cell/>
- [6] *Batteries* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.rechargebatteries.org/knowledge-base/batteries/>
- [7] *When Was the Battery Invented?* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented
- [8] NEIGER, Christopher. *When was the first battery invented?* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://science.howstuffworks.com/innovation/inventions/when-was-the-first-battery-invented.htm>
- [9] *Voltaic Pile* [online]. In: . b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/watch-play/interactive/voltaic-pile>
- [10] *How do Lithium Batteries Work?* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/lithium_based_batteries
- [11] *Lithium Ion Battery History* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <http://www.pmbi.co.uk/blog/lithium-ion-battery-history>
- [12] BLOMGREN, George E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. In: *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2017, **164**(1), A5019-A5025

[cit. 2019-05-23]. DOI: 10.1149/2.0251701jes. ISSN 0013-4651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0251701jes>

- [13] VENERE, Emil. *Sodium-ion batteries are potential power technology of future* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.purdue.edu/newsroom/releases/2015/Q3/sodium-ion-batteries-are-potential-power-technology-of-future.html>
- [14] WOODFORD, Chris. *Lithium-ion batteries* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.explainthatstuff.com/how-lithium-ion-batteries-work.html>
- [15] KIM, Soojeong. *Electrochemical and Structural Analysis of Li-ion Battery Materials by in-situ X-Ray Absorption Spectroscopy*. Michigan, 2015, 182 s. Dostupné také z: https://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/111390/soojeong_1.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Dissertation thesis. University of Michigan.
- [16] BIBIK, Maria. *Expandovaný grafit jako záporná elektroda pro lithium-iontové akumulátory*. Brno, 2017, 68 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [17] PAULOVICS, Petr. *Přírodní grafit jako záporný elektrodový materiál pro lithium-iontové akumulátory*. Brno, 2016, 71 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [18] WACHTLER, Mario. *Li-Ion Batteries: Anode Materials*. Ulm, 2016, 108 s. Dostupné také z: https://www.zsw-bw.de/fileadmin/user_upload/PDFs/Vorlesungen/lib/161107-161121_Uni-Ulm_Lecture_LIB_Wachtler_Anodes.pdf
- [19] *Is Lithium-ion the Ideal Battery?* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/archive/is_lithium_ion_the_ideal_battery
- [20] POONAM, S, Pooja SEHGAL a Nikhilesh JASUJA. *Li-ion vs. NiCad* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: https://www.diffen.com/difference/Li-ion_vs_NiCad
- [21] KINOSHITA, Kim a Karim ZAGHIB. Negative electrodes for Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* [online]. 2002, **110**(2), s. 416-423 [cit. 2019-05-23]. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00206-9. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775302002069>
- [22] The Effect of an SEI Layer on Anode and Cathode Particles. In: *Forge Nano* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <https://www.forgenano.com/uncategorized/effect-sei-layer-anode-cathode-particles/>

- [23] VERMA, Pallavi, Pascal MAIRE a Petr NOVÁK. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. In: *Electrochimica Acta* [online]. 2010, **55**(22), s. 6332-6341 [cit. 2019-05-23]. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.05.072. ISSN 00134686. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468610007747>
- [24] Research. In: *University of Liverpool* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://www.liverpool.ac.uk/chemistry/research/hardwick-group/research/>
- [25] LIBICH, Jiří. *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*. Brno, 2015, 108 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Prof. Ing. JIŘÍ VONDRÁK, DrSc.
- [26] HUANG, L.H., Z.H. MIN a Q.Y. ZHANG. *SOLID ELECTROLYTE INTER-PHASE ON GRAPHITE ANODES IN Li-ION BATTERIES* [online]. In: . Center for Advanced Materials and Energy, Xihua University, Chengdu, China, b.r., s. 8 [cit. 2019-05-24].
- [27] YU, Xingwen a Arumugam MANTHIRAM. *Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries* [online]. In: . 2018, **11**(3), s. 527-543 [cit. 2019-05-24]. DOI: 10.1039/C7EE02555F. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7EE02555F>
- [28] XU, Kang. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. In: *Chemical Reviews* [online]. 2004, **104**(10), s. 4303-4418 [cit. 2019-05-24]. DOI: 10.1021/cr030203g. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr030203g>
- [29] KOPELIOVICH, Dmitri. Graphite. In: *SubsTech* [online]. b.r. [cit. 2019-05-24]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite#general_information_about_graphite
- [30] MAKOVIČKA, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků*. Brno, 2008, 90 s. Doktorská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Doc. Ing. Marie Sedlaríková, CSc.
- [31] KAŇA, Michal. *Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy*. Brno, 2016, 73 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Jiří Libich, Ph.D.
- [32] *About Graphite: Discover the three principal types of natural graphite* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: <http://www.saintjeancarbon.com/index.php/graphene/graphite/about-graphite/>

- [33] Vein graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite/>
- [34] Natural Flake Graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>
- [35] Graphite Flakes. In: *Google* [online]. b.r. [cit. 2019-05-23]. Dostupné z: https://www.google.com/search?q=flake+graphite+image&client=firefox-b-ab&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi2v6jyiJDfAhXL4IUkHYmFDEEQ_AUIDigB&biw=766&bih=749#imgsrc=K4iH6jCmgigf7M:
- [36] Amorphous Graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/amorphous-graphite/>
- [37] REW, Younho, Aishwarya BARANIKUMAR, Albert V. TAMASHAUSKY, Sherif EL-TAWIL a Philip PARK. Electrical and mechanical properties of asphaltic composites containing carbon based fillers. In: *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **135**, s. 394-404 [cit. 2019-05-24]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.221. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061816321407>
- [38] Synthetic Graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/synthetic-graphite/>
- [39] GRAPHITIZATION. In: *Graphite Concept Products* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <http://www.graphiteconcept.com/content/view/33/27/>
- [40] TAMASHAUSKY, V. *Synthetic graphite advanced topics; morphology* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartII.pdf>
- [41] Expandable Graphite. In: *Asbury Carbons* [online]. b.r. [cit. 2018-12-12]. Dostupné z: <https://asbury.com/product-management/expandable-graphite/>
- [42] SHIM, Joongpyo a Kathryn A STRIEBEL. Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* [online]. 2003, **119-121**, s. 934-937 [cit. 2019-05-24]. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00235-0. ISSN 03787753. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303002350>

PRÍLOHA 1



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/in3	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)

PRÍLOHA 2



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>



PRÍLOHA 3

Porozimetria grafitu 280 H:

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2013, Quantachrome Instruments
version 11.03

Analysis		Report					
Operator:	JH	Date:2018/11/17	Operator: JH	Date:2018/12/12			
Sample ID:	Minda	Filename:	sttn_A_20181116_1.qps				
Sample Desc:	Prirodní 1	Comment:					
Sample weight:	1.2024 g	Sample Volume:	0.36771 cc				
Outgas Time:	20.0 hrs	OutgasTemp:	300.0 C				
Analysis gas:	Nitrogen	Bath Temp:	273.0 K				
Press. Tolerance:	0.050/0.050 (ads/des)	Equil time:	60/60 sec (ads/des)		Equil timeout:	180/180 sec (ads/des)	
Analysis Time:	277.1 min	End of run:	2018/11/17 19:40:48		Instrument:	Nova Station A	
Cell ID:	3						

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature 77.350K	
Molec. Wt.:	28.013	Cross Section: 16.200 [, Liquid Density: 0.808 g/cc	
Relative Pressure	P/Po	Volume @ STP cc/g	1 / [W((Po/P) - 1)]
1.29868e-01		1.1773	1.0143e+02
1.54733e-01		1.2101	1.2103e+02
1.76893e-01		1.2431	1.3832e+02
2.03441e-01		1.2928	1.5807e+02
2.27741e-01		1.3386	1.7627e+02
2.52943e-01		1.3927	1.9451e+02
2.77966e-01		1.4576	2.1132e+02

BET summary
Slope = 743.907
Intercept = 5.993e+00
Correlation coefficient, r = 0.999712
C constant = 125.128
Surface Area = 4.644 m²/g