



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

VLIV TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ NA ELEKTROCHEMICKÉ VLASTNOSTI ZÁPORNÉ ELEKTRODY LITHIUM-IONTOVÉHO AKUMULÁTORU

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NEGATIVE
ELECTRODE IN LITHIUM-ION CELL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michal Kaňa

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Libich, Ph.D.

BRNO 2018

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Mikroelektronika**
Ústav mikroelektroniky

Student: Bc. Michal Kaňa

ID: 47849

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou lithium-iontových akumulátorů, zaměřte se na jejich vývoj, technologie a používané materiály. Seznamte se s operačním principem lithium-iontových akumulátorů, s jejich charakteristickými vlastnostmi, výhodami a nevýhodami. 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. Popište vliv těchto parametrů na kapacitní a proudové charakteristiky záporné elektrody.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

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

Konzultant:

doc. Ing. Lukáš Fucík, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá problematikou lithium-iontových akumulátorů. Zaměřuje se především na zápornou elektrodu, a to na bázi grafitu. Cílem této práce je nastítnit problematiku lithium-iontových akumulátorů společně s možnostmi zlepšení jejich základních parametrů jako kapacita a proudová zatížitelnost. První část se zaměřuje na popis funkčnosti lithium-iontového akumulátoru. Druhá, praktická část, se zaměřuje na výrobu záporných elektrod z přírodního grafitu 280H, a to o různé tloušťce a lisovacím tlaku. Třetí část popisuje přípravu záporných elektrod z přírodního grafitu 280H a zahrnuje výsledky měření. V poslední části jsou na základě získaných dat porovnány a zhodnoceny jednotlivé záporné elektrody z přírodního grafitu 280H a vyvození závěrů.

KLÍČOVÁ SLOVA

Lithium, lithium-iontový akumulátor, uhlík, grafit, záporná elektroda, vratná kapacita, nevratná kapacita,

ABSTRACT

This diploma thesis deals with lithium-ion batteries. It is focused on negative electrode on graphite based. The goal of this thesis is to show the problematics of lithium-ion batteries together with possibilities for improvement of their basic parameters as capacity and current electricity loadability. The first part is focused on the description of functionality of lithium-ion battery. The second part is practical and it is focused on production of negative electrodes from natural graphite 280H which has different thickness and compression pressure. The third part describes preparation of negative electrodes from natural graphite 280H and also includes results of measurement. In the last part are different types of negative electrodes from natural graphite 280H compared and evaluated including the determination of conclusions. This comparison and evaluation based on obtained data.

KEYWORDS

Lithium, Lithium- ion battery, carbon, graphite, negative electrode, reversible capacity, irreversible capacity,

KAŇA, M. *Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 101 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

„Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Vliv technologických parametrů na elektrochemické vlastnosti záporné elektrody lithium-iontového akumulátoru jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si 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.

V Brně dne: **22. května 2018**

.....
podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

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

V Brně dne: **22. května 2018**

.....
podpis autora

Experimentální část této diplomové práce byla realizována na výzkumné infrastruktuře
vybudované v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072
Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

Obsah

Úvod	9
1 Lithium-iontové akumulátory	10
1.1 Charakteristika lithium-iontových akumulátorů	10
1.2 Výhody lithium-iontových akumulátorů.....	12
1.3 Nevýhody lithium-iontových akumulátorů.....	12
1.3.1 Princip lithium-iontových akumulátoru.....	12
1.3.2 Složení lithium-iontového akumulátoru	13
1.4 Elektrochemické děje v akumulátoru.....	15
1.4.1 Nabíjení akumulátoru	16
1.4.2 Vybíjení akumulátoru	16
1.5 Nevratná kapacita záporné elektrody	18
1.6 Vznik SEI vrstvy	18
1.6.1 Přísady na zlepšení vlastností SEI – redukční typ.....	20
1.6.2 Přísady na zlepšení vlastností SEI – reakční typ	20
2 Grafit – materiál pro záporné elektrody	22
2.1 Grafit	22
2.1.1 Přírodní grafit	24
2.1.2 Syntetický grafit	25
2.1.3 Expandovaný grafit.....	27
2.2 Měřicí metody	27
2.2.1 Cyklická voltametrie (CV, OCV).....	27
2.2.2 Galvanostatické cyklování (GC, GPCL)	28
2.2.3 Rate-Capability (RC).....	29
2.2.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	30
3 Praktická část.....	31
3.1 Výroba záporných elektrod.....	31
3.1.1 Aktivní elektrodová hmota	31
3.1.2 Pojivo.....	33
3.1.3 Rozpouštědlo pro pojivo.....	33
3.1.4 Zvodivující složka	33
3.1.5 Míchání elektrodové směsi	34

3.1.6	Nanášení elektrodové směsi	34
3.1.7	Vysekávání a lisování elektrod.....	35
3.1.8	Dehydratace elektrod.....	35
3.2	Kompletace elektrochemické cely	36
3.3	Postup měření cely	37
4	Výsledky měření	42
4.1	Přírodní grafit 280H - výsledky měření	42
4.1.1	Přírodní grafit 280H, 40-800-V1	42
4.1.2	Přírodní grafit 280H, 40-800-V2.....	45
4.1.3	Přírodní grafit 280H, 40-2500-V1	48
4.1.4	Přírodní grafit 280H, 40-2500-V2.....	51
4.1.5	Přírodní grafit 280H, 40-5000-V1	54
4.1.6	Přírodní grafit 280H, 40-5000-V2.....	57
4.1.7	Přírodní grafit 280H, 150-800-V1	60
4.1.8	Přírodní grafit 280H, 150-800-V2.....	63
4.1.9	Přírodní grafit 280H, 150-2500-V1	66
4.1.10	Přírodní grafit 280H, 150-2500-V2.....	69
4.1.11	Přírodní grafit 280H, 150-5000-V1	72
4.1.12	Přírodní grafit 280H, 150-5000-V2.....	75
5	Zhodnocení výsledků	79
5.1	Zhodnocení jednotlivých vzorků	79
5.1.1	Zhodnocení grafitu 280H 40-800	79
5.1.2	Zhodnocení grafitu 280H 40-2500	80
5.1.3	Zhodnocení grafitu 280H 40-5000	80
5.1.4	Zhodnocení grafitu 280H 150-800	81
5.1.5	Zhodnocení grafitu 280H 150-2500	81
5.1.6	Zhodnocení grafitu 280H 150-5000	82
5.2	Porovnání jednotlivých materiálů.....	83
5.2.1	Tloušťka vrstvy 40 μm	83
5.2.2	Tloušťka vrstvy 150 μm	85
	Závěr.....	87
	Bibliografie.....	88

Seznam použitých symbolů a zkratk	92
Seznam obrázků.....	93
Seznam tabulek.....	95
Seznam příloh.....	96

Úvod

Akumulátory a baterie lze rozdělit na primární a sekundární. Primární (baterie) jsou nabity a po vyčerpání energie je již nelze zpětně nabít. Sekundární (akumulátory) lze po vybití opětovně nabít. Historii baterií (primárních článků) lze v moderním slova smyslu datovat k roku 1799, kdy Alessandro Volta sestrojil první funkční galvanický článek. Tento článek byl složen ze zinkových a měděných plíšků, mezi nimiž byla kůže napuštěná kyselinou. Jednalo se o první stejnosměrnou baterii. Historie akumulátorů (sekundárních článků) se datuje od roku 1859, kdy Gaston Planté vyrobil akumulátor o dvou olověných elektrodách oddělených roztokem kyseliny sírové. [1] [2]

Současný trh stále nabízí primární články, které jsou pro nízkoenergetické aplikace dostačující, avšak stále větší procento trhu s bateriemi přechází na sekundární články. To se týká nízkonapěťových bateriových článků typu AAA (mikrotužková baterie), AA (tužková baterie) apod. Samostatným odvětvím jsou akumulátory pro spotřební elektroniku, kde by použití primárních článků pozbývalo efektivity. Do tohoto odvětví patří spotřební elektronika jako např. mobilní telefony, notebooky, kamery, tablety, u nichž je spotřeba elektrické energie vysoká a je potřeba je opakovaně nabíjet.

V současné době představuje největší rozvoj využití akumulátoru v dopravě a pro uchovávání elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Většina z předních automobilek již nabízí ve svém segmentu elektromobily, a to nejen osobní, ale i užitné dodávky a kamiony. Výhody elektromobilních aut jsou nesporné, zvláště pro provoz ve městech a příměstských oblastech, a to z důvodu ekologického provozu a levné provozní energie. Nevýhody však stále představují vysoké pořizovací náklady a dlouhá doba nabíjení akumulátorů. Přední společností zabývající se výrobou a výzkumem v tomto odvětví je Tesla motors Inc. Tato společnost se zabývá výhradně výrobou elektromobilů a komerčních úložišť elektrické energie. Jeden z největších problémů současné doby nepředstavuje to, jak vyrobit elektrickou energii, ale jak ji úspěšně uchovat pro pozdější použití. Výkony větrných a solárních elektráren jsou poměrně vysoké, avšak skutečný problém je uchování takto získané energie. Řešení nabízejí lithium-iontové akumulátory, které jsou spojovány do tzv. Power pack, což jsou vysoko kapacitní akumulátory. Původně se uvažovalo o využití akumulátorů jako zásobárny energie pro jednotlivé bytové domy, avšak v poslední době jsou využívány k napájení celých obydlí. [3]

1 Lithium-iontové akumulátory

Historie lithium-iontových akumulátorů začíná experimenty, které prováděl G. N. Lewis v roce 1920. První lithium-iontové baterie (primární články) se začaly objevovat na trhu během 70. let 20. století, a to ve formě knoflíkových baterií. Vývoji lithium-iontových akumulátorů (sekundárních článků) se během 70. a 80. let věnovalo několik společností, zvláště Bellovy laboratoře. První funkční lithium-iontový akumulátor moderního typu byl představen a uveden do prodeje firmou SONY v roce 1991. Jednalo se o akumulátor pro kameru a byl složen z kladné elektrody LiCoO_2 a záporné elektrody z grafitu. [4] [5] [6] [7]

Lithium je v současné době nazýváno pro svou strategickou hodnotu „ropou 21. století“ a do budoucna představuje stěžejní prvek pro výrobu lithium-iontových akumulátorů. V poslední době se i v České republice vede diskuze o využití nalezišť a debaty na toto téma jsou stěžejním prvkem politických rozepří. Problém se netýká pouze samotné těžby lithiových rud, ale i navazujícího průmyslu, jenž by měl být s těžbou spojen. [4]

Lithium (Li) patří mezi nejllehčí z kovů, je značně reaktivní a jeho relativní atomová hmotnost činí $6,941 \text{ [kg}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Jedná se o kov, který má nejzápornější standardní elektrodový potenciál $E^\circ = 3,04 \text{ V}$ a díky své malé hmotnosti a rozměrům poskytuje nejvyšší energetickou hustotu na hmotnost a objem. [4] [8] [9] [10] [11]

1.1 Charakteristika lithium-iontových akumulátorů

Jednu z hlavních výhod lithium-iontových akumulátorů představuje jejich nižší hmotnost oproti ostatním typům akumulátorů a vysoká hodnota uchovávané energie, a to 530 Wh/l . Další z nesporných výhod představuje nízká úroveň samovybíjení, a to 5% oproti NiMh akumulátorům, u nichž činí samovybíjení až 30% . Lithium-iontový akumulátor nemá paměťový efekt, a nedochází tak ke snížení kapacity z důvodu částečného nabití. Nespornou výhodou představuje fakt, že akumulátor není třeba formátovat a tudíž má plnou kapacitu hned při prvním nabití, viz Tabulka 1. [4] [5] [10] [12] [13] [14] [15] [16]

Tabulka 1 Základní charakteristiky různých druhů akumulátorů [5]

Typ akumulátoru	NiCd	NiMH	Li-ion	Olověný akumulátor
Jmenovité napětí [V]	1,2	1,2	3,6-3,7	2
Hustota energie [Wh/kg]	40-60	60-120	100-265	30-40
Hustota energie objemová [Wh/l]	50-150	140-300	250-693	60-75
Samovybíjení [%/měsíc]	10-20	30	2-5	3-20
Počet cyklů	1000	500-1000	1500	500-800
Toxicita	Ano (Cd)	NE	NE	Ano (Pb)
Maximální vybíjecí proud [C]	20	20	20	10

Lithium-iontové akumulátory byly dříve používány ve spotřební elektronice, avšak s rozvojem průmyslu dochází k jejich rozšíření i do výkonové elektroniky. V současné době se předpokládá, že do 8 let bude jen v Evropě $10\text{--}15\%$ automobilů poháněných elektrickou energií, a tedy lithium-iontovými akumulátory. Jejich uplatnění je široké, a to i v energetice,

kde se předpokládá jejich využití pro vyrovnávání výkyvů a uchovávání energie z obnovitelných zdrojů. První a největší z těchto projektů představuje Power pack System firmy Tesla o výkonu 100 MW a kapacitě 129 MWh v jižní Austrálii, viz. Obr. 1 níže. Instalovaná lithium-iontová baterie (Power pack) slouží k pokrytí výkyvů při zvýšené spotřebě a výpadkům v dodávkách elektrické energie do místní sítě. K těm dochází v důsledku přechodu od uhelných elektráren k větrným. [3]



Obr. 1 Power pack Systém firmy Tesla motorst Inc [3].

Hlavní nevýhodu představuje pro lithium-iontové akumulátory stárnutí, jelikož kapacita se snižuje neustále, a to i po dobu, kdy není baterie používána. Nevýhody představuje i relativní náchylnost k teplotě, kdy baterii nesvědčí teploty pod $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nad $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ideální je pro akumulátor teplota kolem $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ při 40 % kapacitě. [4] [5] [6]

Lithium-iontový akumulátor je řízen obvodem, který řídí nabíjecí a vybíjecí cykly. Tento obvod zároveň zajišťuje a hlídá, aby napětí nekleslo pod určitou kapacitu, pod níž je oživení akumulátoru obtížné. Další funkcí řídicího obvodu je kontrolovat výkyvy napětí během nabíjecího a vybíjecího cyklu. Lithium-iontové akumulátory jsou náchylné při přetížení k explozi, anebo k nafouknutí. V případě nestandardních podmínek dochází pomocí řídicího obvodu k odpojení akumulátoru. Na Obr. 2 níže je zobrazen lithium-iontový akumulátor tabletu, u kterého došlo k nafouknutí v důsledku kontaminace během výroby. V akumulátoru došlo k rozpadu elektrod a SEI vrstvy (Solid Electrolyte Intherphase), což mělo za následek prolití elektrolytu do elektrod a tím k nekontrolovatelnému růstu nové SEI vrstvy. V tomto případě řídicí obvod odpojil baterii od napětí a zabránil explozi akumulátoru. Součástí obvodu je i vnitřní odpor, který se s počtem nabíjecích cyklů a stářím zvyšuje. Tím postupně klesá kapacita. [5] [10] [12]



Obr. 2 Lithium-iontový akumulátor tabletu nafouklý v důsledku kontaminace během výroby [autor]

1.2 Výhody lithium-iontových akumulátorů

- Vysoký počet nabíjecích a vybíjecích cyklů – až 1500
- Nízké samovybití – 2–5 % za měsíc
- Vysoká hustota energie na jednotku hmotnosti
- Ekologičnost – neobsahuje toxické prvky
- Nemá paměťový efekt
- Vysoké pracovní napětí 3,6–3,7V
- Možnost výroby různých tvarů a velikostí

1.3 Nevýhody lithium-iontových akumulátorů

- Náchyllost na přebíjení a podvybití – nutnost dodatečné řídicí elektroniky. Pokud klesne napětí akumulátoru pod určitou mez, dochází k nevratnému poškození.
- Vysoký vnitřní odpor proti NiCd.
- Stárnutí lithium-iontového akumulátoru v době, kdy není používán. Ideální teplota pro skladování je 0 °C při kapacitě 40 %, nepřekračující dobu 6 měsíců.

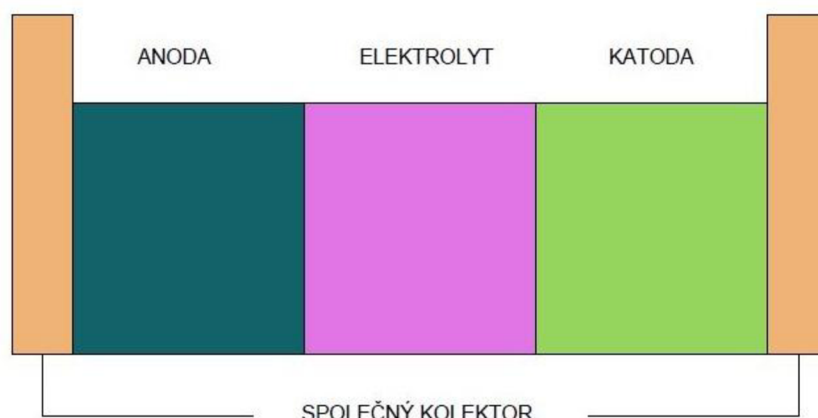
1.3.1 Princip lithium-iontových akumulátoru

Principiálně jsou lithium-iontové akumulátory založeny na pohybu lithných iontů mezi kladnou a zápornou elektrodou. Mezi elektrodami se nachází elektrolyt, kterým se mohou lithné ionty přenášet, avšak zabráňuje přenosu elektronů. Základem lithium-iontových akumulátorů je tzv. „cela“, která je složena ze dvou elektrod oddělených elektrolytem a uložena do ochranného pouzdra. Cely jsou základním článkem lithium-iontových akumulátorů a pro zvýšení kapacity a výkonu jsou spojovány v modulech. Elektrolyt může

být pevného, gelového nebo kapalného skupenství, přičemž pro použití tekutého a gelového elektrolytu je potřeba doplnit celu separátorem. [4] [5] [8] [14] [16]

1.3.2 Složení lithium-iontového akumulátoru

Vnitřní strukturu každé cely lze rozdělit na několik základních komponentů, avšak na základě použitých materiálů se mohou tyto komponenty lišit. Mezi základní části patří kladná elektroda, záporná elektroda, elektrolyt, krycí obal cely a řídicí elektronika. Níže uvedený popis uvádí části pro lithium-iontovou celu na bázi grafitu, viz Obr. 3. [8] [10] [12] [14]



Obr. 3 Schéma lithium-iontového akumulátoru [8]

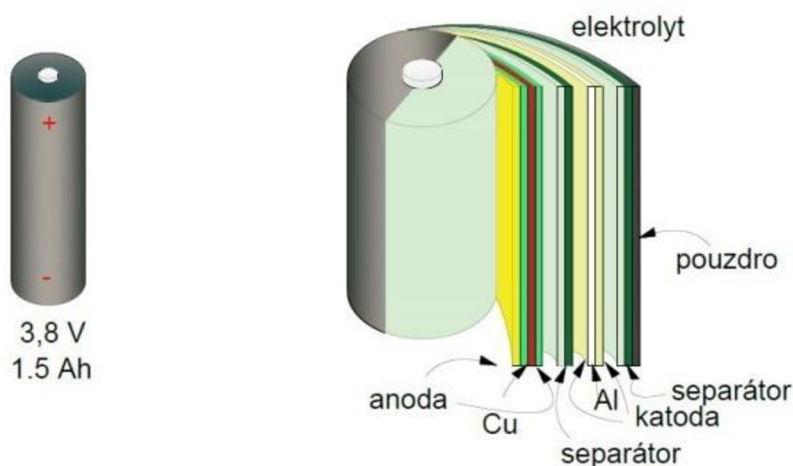
Pro správnou funkci a ukotvení je kladná elektroda nalisována na hliníkový kolektor. Materiály, z nichž jsou vyráběny kladné elektrody, jsou na bázi oxidů kovů (kobalt, mangan, nikl), jako například LiCoO_2 , LiMn_2O_2 a oxid na bázi vanadia. Každý z materiálů, a tudíž i každá elektroda, vykazuje různé vlastnosti, určující, pro jakou baterii bude vhodné použití. Kladné elektrody na bázi oxidů kovů kobaltu a niklu vykazují vysokou stabilitu, pevnost a napěťový rozsah, avšak jejich nevýhodou je toxicita těchto kovů. Kladné elektrody na bázi manganu jsou naproti tomu netoxické a vykazují výbornou proudovou zatížitelnost, avšak jejich nevýhoda spočívá v daleko nižším počtu nabíjecích cyklů, viz Tabulka 2. [4] [5] [7] [8] [10] [14]

Tabulka 2 Porovnání materiálů používaných pro výrobu záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů [5] [7] [11]

Materiál	Li	C	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Hustota [gcm^{-3}]	0,53	2,25	2,33	7,29	6,7	2,7	1,3	9,78
Teoretická maximální kapacita mAhg^{-1}	3862	372	4200	997	660	993	3350	385
Změna objemu [%]	100	12	320	260	200	96	100	215
Potenciál vs. Li/Li^+ [V]	0	0,05-0,15	0,4	0,6	0,9	0,3	0,1	0,8
Lithiovaná anoda	Li	LiC_6	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	Li_3Sb	LiAl	Li_3Mg	Li_3Bi
Relativní atomová hmotnost	6,941	12,01115	32,065	118,71	121,76	26,9815	24,305	208,9804

Záporná elektroda je nalisována na měděný kolektor. V současné době probíhá výzkum a pokusy s novými materiály a slitinami pro zápornou elektrodu. Tato práce je věnována primárně záporné elektrodě z přírodního grafitu.

Pro správnou funkci lithium-iontové cely je nezbytný elektrolyt. Elektrolyt je nedílnou součástí a pro každý materiálový druh elektrod je vhodnější jiný typ. Základním požadavkem elektrolytu je elektronová nepropustnost a iontová propustnost. Důležitou vlastností elektrolytu je stálost v napěťovém a teplotním rozsahu parametrů cely a dlouhodobá časová stálost. Jak již bylo zmíněno dříve, lze elektrolyty rozdělit dle skupenství na tekuté (organického původu), gelové (kompozitní materiály) a pevné (vodivé krystaly). [5] [8] [10] [12] [14]



Obr. 4 Složení Lithium-iontového akumulátoru [12]

Lithium-iontové akumulátory, založené na vodivém elektrolytu, potřebují pro svou funkčnost separátor, což je oddělovací část, která vymezuje prostor mezi elektrodami a zamezuje jejich přímému kontaktu. Základním požadavkem na separátory jsou dobrá smáčivost, nízká pórovitost, chemická, časová a teplotní stálost. Dodržení všech výše zmíněných požadavků je značně problematické, a proto jsou separátory voleny tak, aby optimálně splňovaly veškeré podmínky. V současné době jsou separátory vyráběny z těchto materiálů: [6] [14] [17]

- Netkané textilní membrány
- Sklokeramické separátory, polymery

Požadavky na separátory:

- Mechanická pevnost – odolnost vůči mechanickému poškození
- Chemická stálost – chemická odolnost vůči elektrolytu a elektrodám
- Pórovitost – dostatek pórů a jejich členitost
- Smáčivost – dostatečné smáčení elektrolytem (metodou kapky konstantního objemu se určuje rychlost nasáknutí elektrolytu do separátoru)
- Velikost jednotlivých pórů – pór musí být menší než částice elektrolytu a elektrod
- Rozměrová stabilita vlivem teploty – teplotní roztažnost by měla být dostatečně malá pro pracovní teploty akumulátoru

- Permeabilita – permeabilita separátoru by neměla ovlivňovat akumulátor
- Stárnutí v alkalickém prostředí – vliv alkalického prostředí na separátor, a to po celou dobu životnosti akumulátoru
- Vnitřní odpor a iontová vodivost – co největší iontovou vodivost a co nejmenší vnitřní odpor, a to z důvodu celkového odporu akumulátoru, jenž ovlivňuje svorkové napětí a maximální proud odebíraný z akumulátoru
- Cenová dostupnost

1.4 Elektrochemické děje v akumulátoru

Princip funkce lithium-iontového akumulátoru spočívá v interkalaci lithných iontů do elektrod. Interkalace představuje proces, při kterém jsou ionty, nebo molekuly začleňovány do krystalové mřížky jiného materiálu. Důležitou podmínkou však pro interkalaci lithných iontů je, aby nově vzniklá krystalová mřížka zůstala stejná a nedocházelo k jejímu narušení nebo změně velikosti. Pohyb iontů lithia probíhá mezi elektrodami v akumulátorech oběma směry, přičemž směr pohybu je důležitý pro určení chemických reakcí. Dle pohybu lithných iontů lze reakce rozdělit na nabíjení a vybíjení akumulátoru. Vhodnost lithia spočívá v jeho vysoké kapacitě, nízké hmotnosti a nulovém elektrochemickém potenciálu. Elektrochemické reakce probíhající na záporné i kladné elektrodě jsou určeny Faradayovými zákony. [4] [5] [8] [14] [18] [19]

První Faradayův zákon:

Hmotnost látky m vyloučené na elektrodě je přímo úměrná prošlému náboji Q , který prošel elektrolytem. [19]

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \text{ [kg]} \quad (1)$$

m - hmotnost látky

Q - přenesený náboj

I - proud

t - čas

A - elektrochemický ekvivalent látky [kg.C⁻¹]

Výpočet elektrochemického ekvivalentu látky A zpřesňuje druhý Faradayův zákon.

Druhý Faradayův zákon:

Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent A závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky. [19]

$$A = \frac{M}{F \cdot z} \text{ [kg. C}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

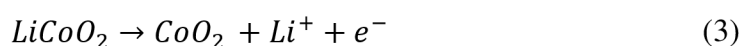
Během procesu nabíjení i vybíjení akumulátoru probíhají na obou elektrodách zároveň redukční i oxidační reakce, avšak na každé z elektrod opačná. [10] [14]

1.4.1 Nabíjení akumulátoru

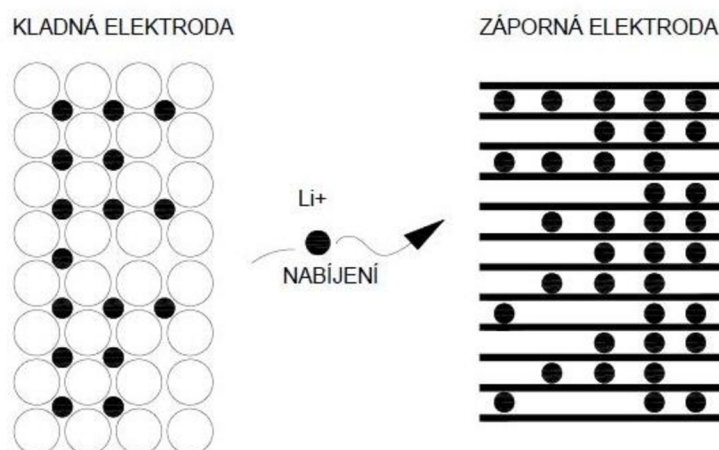
Během nabíjení akumulátoru dochází k deinterkalaci iontů lithia z kladné elektrody do elektrolytu a přes elektrolyt jsou tyto ionty interkalovány do záporné elektrody, viz Obr. 5.

Pokud budeme uvažovat, že záporná elektroda je na bázi grafitového materiálu, lze chemický proces popsat rovnicemi. [4] [10] [14] [18]

Oxidační reakce na kladné elektrodě:



Redukční reakce na záporné elektrodě:



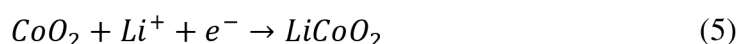
Obr. 5 Pohyb iontů lithia během procesu nabíjení

1.4.2 Vybíjení akumulátoru

Během vybíjení akumulátoru dochází k deinterkalaci iontů lithia ze záporné elektrody do elektrolytu a přes elektrolyt jsou tyto ionty interkalovány do kladné elektrody, viz Obr. 6.

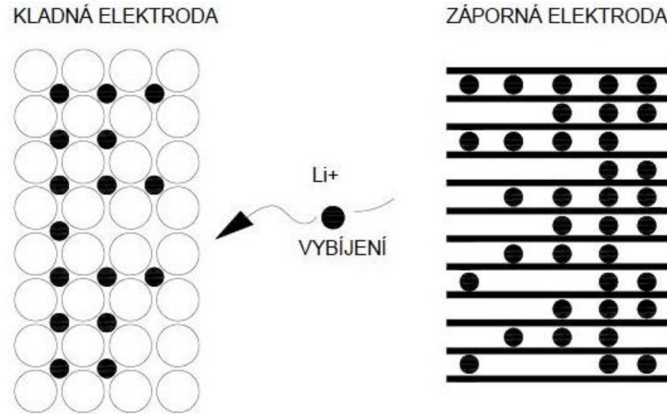
Pokud budeme uvažovat, že záporná elektroda je na bázi grafitového materiálu, lze chemický proces popsat rovnicemi [4] [10] [14] [20]:

Redukční reakce na kladné elektrodě:



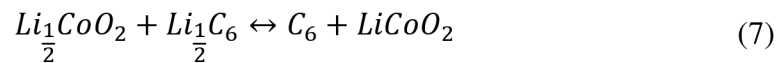
Oxidační reakce na záporné elektrodě:





Obr. 6 Pohyb iontů lithia během procesu vybíjení

Celý proces probíhající v cele mezi kladnou a zápornou elektrodou lze zjednodušit na jednu rovnici, z níž vyplývá princip přenosu lithia mezi elektrodami. [10] [12] [14] [18] [20]



Příklad výpočtu teoretické kapacity jednotlivých materiálů:

$$Q_{teor.max} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} [mAh \cdot g^{-1}] \quad (8)$$

n - počet molů

Pro $n_{Li} = 1$, $n_{grafit} = 1$

N_A - Avogadrova konstanta ($6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

q - náboj elektronu ($1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

M - Molekulární hmotnost $M_{Li} = 6,94 \cdot 10^{-3} [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$

$M_C = 72 \cdot 10^{-3} [\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$

Pro kovové lithium, které patří mezi alkalické kovy a má ve valenční vrstvě pouze jeden elektron platí rovnice (9).

$$Q_{teor.max.Li} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{1 * 6,02214 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 * 10^{-19}}{3600 \cdot 6,94 \cdot 10^{-3}} = 3862 [mAh \cdot g^{-1}] \quad (9)$$

Pro nestechiometrickou sloučeninu grafitu a lithia LiC_6 , jež je empiricky stanovena a má valenční vrstvě jen jeden elektron platí rovnice (10). [10] [12] [14] [20]

$$Q_{teor.max.c} = \frac{n \cdot N_A \cdot q}{3600 \cdot M} = \frac{1 \cdot 6,02214 \cdot 10^{23} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19}}{3600 \cdot 72 \cdot 10^{-3}} = 372 [\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (10)$$

1.5 Nevratná kapacita záporné elektrody

Pojmem nevratná kapacita je u lithium-iontových akumulátorů definováno vytvoření filmů (povlaků) na rozhraní záporná elektroda-elektrolyt. Povlaky se tvoří na obou rozhraních, avšak mezi kladnou elektrodou a elektrolytem je tento povlak zanedbatelný. Vrstva vznikající na rozhraní záporná elektroda-elektrolyt se nazývá SEI (Solid Electrolyte Interphase). Vlastnosti a složení SEI jsou různorodé, a záleží jak na materiálovém složení elektrolytu, elektrod, tak i na potenciálovém okně materiálů elektrod. SEI vzniká během prvních dvou nabíjecích cyklů (formovací cykly) jako důsledek rozkladu elektrolytu, lithia a záporné elektrody, přičemž dochází k jejímu růstu za spotřebovávání lithia, viz Obr. 7. [4] [5] [10] [12] [14] [18] [21] [20] [22]

Funkce SEI vrstvy spočívá v udržování záporného potenciálu záporné elektrody, tudíž k zamezení redukce lithných kationtů, jež jsou v elektrolytu. Tímto vrstva charakteristicky ovlivňuje vlastnosti daného lithium-iontového akumulátoru. Vrstva SEI je tedy iontově vodivá, avšak elektronově nepropustná. [8] [12] [14] [18] [20] [21] [23] [24] [25]

Jak již bylo zmíněno, během formovacích cyklů dochází ke spotřebovávání lithia, a to v závislosti na druhu elektrolytu a materiálu záporné elektrody. Kapacita akumulátoru se během formovacích cyklů snižuje o 15 až 45 %, což je způsobeno spotřebováváním lithia z kladné elektrody. Množství spotřebovaného lithia se odvíjí od velikosti plochy rozhraní záporná elektroda-elektrolyt, struktury a pórovitosti záporné elektrody. Procesem interkalace lze ztráty kapacity během formovacích cyklů snížit, a to tak, že je záporná elektroda ještě před procesem formovacích cyklů interkalována lithiem, čímž nedochází ke spotřebovávání lithia z kladné elektrody. Důležitou funkcí vrstvy SEI představuje její snižování proudových výkyvů během nabíjení a vybíjení a také redukce s tím spojených teplotních výkyvů. [10] [12] [18] [20]

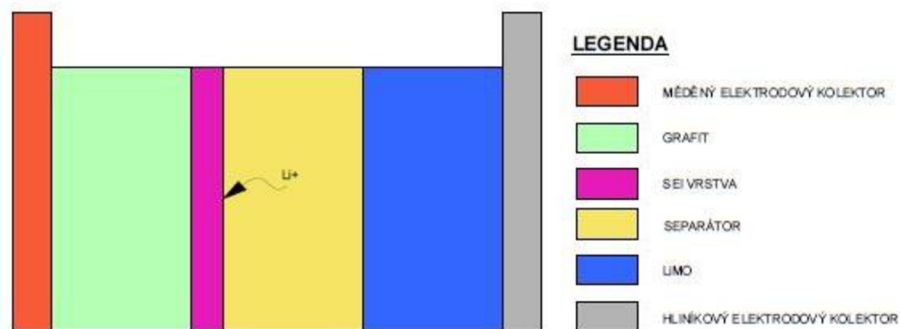
Jeden z parametrů, který výrazně ovlivňuje funkci celého akumulátoru, představuje složení, struktura a tloušťka SEI vrstvy. Během teplotních výkyvů a zatížení může dojít k popraskání SEI vrstvy, čímž dojde k odhalení záporné elektrody. Takto narušená SEI vrstva má za následek opětovné spuštění formovacího cyklu, tedy k dalšímu růstu SEI vrstvy a spotřebovávání lithia. Opětovným nabíjením a vybíjením akumulátoru a vlivem času dochází k degradaci SEI vrstvy, čímž se postupně snižuje kapacita akumulátoru. [10] [12] [20] [24]

1.6 Vznik SEI vrstvy

Složení SEI vrstvy je různorodé, a to se odvíjí od použitého materiálu záporné elektrody, druhu lithné soli a aprotických rozpouštědel v elektrolytu. V lithium-iontových akumulátorech jsou nejčastěji používány etylén-karbonát (EC) a dimethyl-karbonát (DMC),

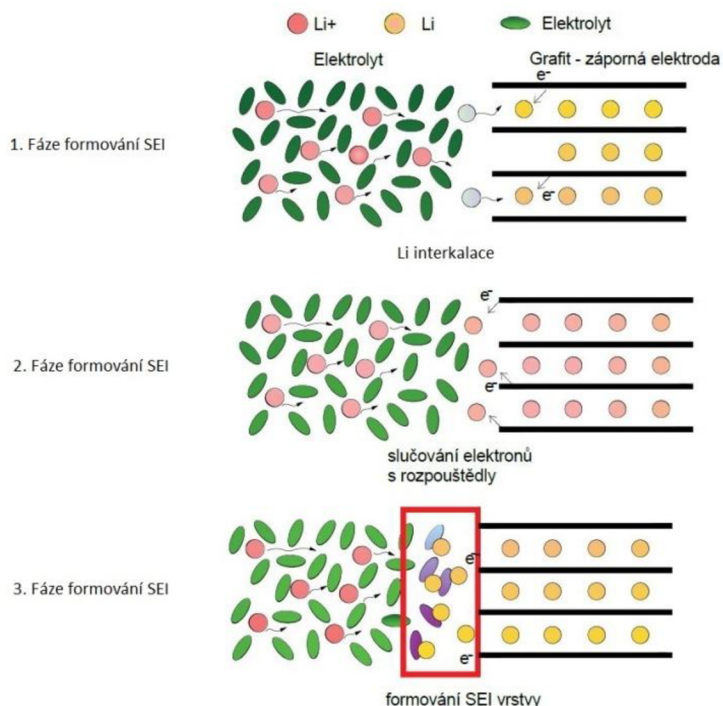
případně jejich poměrné koncentrace. Během procesu formování SEI vrstvy dochází k uvolňování plynu, zvláště pak C_2H_4 (ethen), CO (oxid uhelnatý) a CO_2 (oxid uhličitý), které jsou zachyceny a stávají se součástí vrstvy. [10] [14] [12] [20] [24] [26]

Vrstva SEI vzniká u všech záporných elektrod, avšak u materiálů na bázi grafitu je vrstva daleko větší než u jiných materiálů, např. LTO (Lithium-titanát). Tato skutečnost je dána rozdílem potenciálu mezi zápornou elektrodou a lithiem. S rostoucím rozdílem potenciálu dochází k tenčí tvorbě SEI vrstvy. Pro grafit je rozdílový potenciál vs. Li/Li^+ 0,15 V. [10] [11] [12] [14] [18] [21] [26] [27]



Obr. 7 SEI vrstva u záporné elektrody na bázi grafitu [8]

Po dlouhou dobu nebyla známa struktura a uspořádání SEI vrstvy, avšak předpokládalo se, že se jedná o vrstvu anorganických sloučenin, na níž je navázána vrstva organických sloučenin.



Obr. 8 Formování SEI vrstvy na rozhraní záporné elektrody-elektrolyt [12]

Zjednodušeně lze formování SEI vrstvy pro zápornou elektrodu na bázi grafitu rozdělit na 3 základní fáze, viz Obr. 8. Během první fáze dochází k interkalaci lithia do krystalové mřížky záporné elektrody. Během druhé fáze dochází ke slučování elektronů z grafitové elektrody s rozpouštědly elektrolytu. Třetí fáze spočívá v samotném formování SEI vrstvy po celé ploše rozhraní záporná elektroda-elektrolyt. [8] [10] [14] [18] [20] [26] [27]

Nejpoužívanějšími rozpouštědly v lithium-iontových akumulátorech jsou etylenkarbonát (EC) a dimethylkarbonát (DMC) a jejich vzájemná směs v poměru 50% EC a 50% DMC. Při použití EC je vrstva složena z LiO_2 (oxid lithný) a Li_2CO_3 (uhličitan lithný). Součástí SEI vrstvy jsou i plyny zachycené uvnitř, a to především C_2H_4 (ethen), CO (oxid uhelnatý) a CO_2 (oxid uhličitý). Jako první vzniká LiEDC (dilithium ethylene dicarbonate), který se dále rozkládá na další sloučeniny, které reagují s atomy lithia. Formování vrstvy je ovlivněno množstvím dostupného lithia. Pokud je lithia dostatek, LiEDC se po zformování hned rozpadá na Li_2O a plyny se za interakce s lithiem mění na hydrokarbidové plyny. Karbidy, vznikající touto reakcí, reagují s volným lithiem za vzniku lithných solí, a to především Li_2CO_3 a LiO_2 . [8] [10] [14] [18] [20] [21] [24] [28]

Při použití EDC je vrstva složena z Li_2O , $\text{LiOCO}_2\text{CO}_3$, Li_2CO_3 a LiCH_3 s LiOCH_3 . LiOCH_3 představuje dominantní složku, která může vzniknout během první disociace s CO. Pokud však lithiový atom reaguje s uhlíkem obsaženým v DMC molekule, je vzniklý produkt určen množstvím dostupného lithia. Pokud jsou dva lithiové atomy nahrazeny methylovými radikály, vzniká Li_2CO_3 a $\text{LiOCO}_2\text{CH}_3$, který vzniká náhradou jednoho radikálu. C_2H_4 vzniká podobně jako v případě EC a C_2H_6 může vzniknout za předpokladu reakce dvou methylových radikálů. V elektrolytu na bázi DMC vznikají molekuly CO ve zvětšené míře (až 30 % složky SEI). [8] [10] [14] [18] [20][21] [24] [29]

Elektrolyt, který je tvořen směsí EC a DMC, je nejrozšířenější v současných lithium-iontových akumulátorech. Dominantní složku v této směsi představuje Li_2O , a to díky sekundárním reakcím rozkladu EC a DMC v elektrolytu. Pomocí difuze a tepelného rozkladu mohou plyny časem vyprchat. [10] [14] [18] [20][21] [24]

1.6.1 Přísady na zlepšení vlastností SEI – redukční typ

Vrstva SEI je před interkalací lithia nestabilní a plná anorganických sloučenin. Zároveň dochází k tvorbě plynu, který je nežádoucí. Jedním ze způsobů, jak omezit tvorbu tohoto filmu, je chemické pokovování povrchu grafitu organickým filmem díky elektrochemické redukci přísad. Přísady mají vyšší redukční potenciál, jsou nerozpustné a chrání povrch grafitu před reakcí s elektrolytem. Použití přísad redukčního typu omezuje tvorbu plynů a zvyšuje stabilitu. Většina redukčních činidel patří do skupiny sloučenin na bázi síry, např. SO_2 a CS_2 . Množství těchto sloučenin však musí být omezené. Jelikož jsou rozpustné v organických elektrolytech, mohou způsobovat samovybíjení a při vyšších potenciálech jsou nestabilní. [8][10] [14] [24]

1.6.2 Přísady na zlepšení vlastností SEI – reakční typ

Tyto přísady pomáhají vázat radikální anionty nežádoucích sloučenin, anebo je kombinují s lithiem alkyl bikarbonát, a tím vytvářejí stabilnější SEI vrstvu. Při použití reakčních činidel CO_2 a dialkryl pyrokarbonát lze dosáhnout lepší vodivosti SEI vrstvy

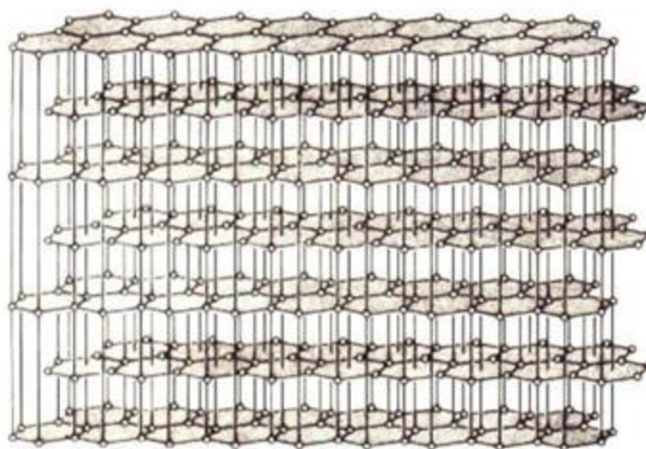
za nižších teplot. Reakční činidla bórových sloučenin zvyšují životnost akumulátoru a LiBOB zlepšuje parametry za vyšších teplot. Pro snížení nevratné kapacity je vhodné použít soli alkalických kovů. [8] [10] [14] [24]

2 Grafit – materiál pro záporné elektrody

Ideální materiál záporné elektrody musí vyhovovat množství požadavků, avšak každý ze zkoumaných materiálů prozatím vykazuje určité nedostatky. Důležitými vlastnostmi, jimiž musí materiál záporné elektrody oplývat, jsou stálost a neměnnost během interkalace lithiem, vysoká kapacita pro ukládání lithných iontů, cenová dostupnost, vysoké proudové zatížení a co největší cyklovatelnost. Ideální materiál pro výrobu záporné elektrody představuje grafen (960 mAh/g), avšak prozatím je jeho výroba složitá a nákladná. Co se týká kapacity, jako nejvhodnější materiál se jeví křemík (4200 mAh/g), avšak problém představuje jeho zvětšující se objem během interkalace na trojnásobek, což má za následek rozpad záporné elektrody během několika cyklů. V současné době je v omezené míře používán lithium-titanát (175 mAh/g.), jenž se jeví jako ideální materiál, avšak jeho cena oproti nejpoužívanějšímu materiálu grafitu je přibližně o polovinu vyšší. Problémem záporné elektrody tedy není jen dosažení maximální teoretické kapacity, ale i zajištění dostatečně malé objemové expanze a stálosti. Materiály na bázi lithia byly používány v začátcích, avšak díky nekontrolované chemické reakci s elektrolytem se již nepoužívají. [5] [10][12] [30] [31]

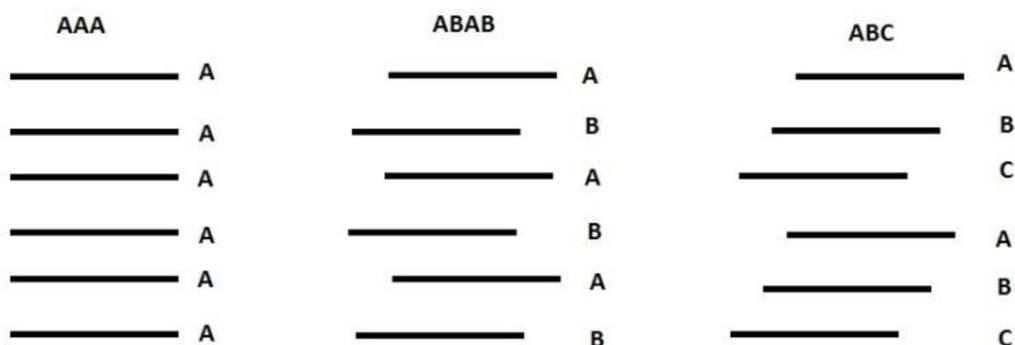
2.1 Grafit

Grafit představuje jednu ze dvou forem uhlíku vyskytujícího se ve volné přírodě, druhou formu představuje diamant. Grafit je polymorfní forma uhlíku a je nejpoužívanější materiál pro tvorbu záporných elektrod lithium-iontových akumulátorů. Struktura grafitu je složena ze šesti atomů uhlíku v kruhu, přičemž každý atom uhlíku má další tři atomy uhlíku na vrcholech rovnostranného trojúhelníku. Atomy uhlíku spolu svírají úhel 120° a výsledná struktura představuje pravidelný šestiúhelník, viz. Obr. 9. Grafit váže lithné ionty v poměru jeden iont lithia na 6 atomů grafitu, což dělá teoretickou kapacitu 372 mAh/g. Grafit má malou poměrnou energetickou hustotu, a to proto, že jeho difuzní poměr činí pouze 10^{-9} až 10^{-7} cm^2s^{-1} . [10] [32] [33] [34]



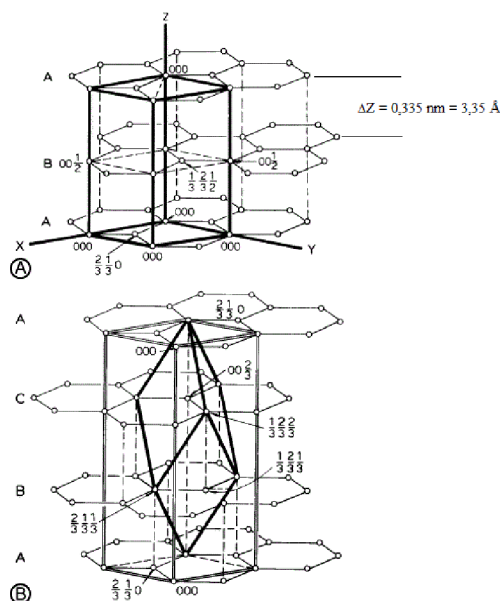
Obr. 9 Struktura grafitu – grafitová mříž [34]

Grafitovou strukturu lze zjednodušit na grafenové vrstvy, které jsou položeny na sobě. Interkalační (elektrické) vlastnosti grafitu určuje vzájemná poloha těchto vrstev vůči sobě. Známé jsou tři druhy uspořádání grafenových vrstev v grafitové struktuře, a to AAA, ABAB (Bernalovo uspořádání) a ABC. Grafit s uspořádáním AAA má jednotlivé vrstvy umístěny přesně nad sebou. Uspořádání grafitu ABAB má prostřední vrstvu posunutou oproti spodní a horní vrstvě. Grafit s uspořádáním ABC má posunuty všechny vrstvy. Posunutím jedné vrstvy grafitu v grafitové struktuře lze získat z AAA -> ABAB. Posunutím dvou grafenových vrstev lze získat z AAA -> ABC a ABAB -> ABC viz. Obr. 10. [10] [32] [33] [34]



Obr. 10 Schematické znázornění posunutí grafenových vrstev v grafitu

Pomocí van der Waalových sil jsou k sobě jednotlivé vrstvy uhlíku C₆ drženy silou 0,2 eV/atom. Samotná struktura grafitové mříže může nabývat dvou tvarů, a to hexagonální nebo Rhombohedral mříže, viz. Obr. 11. Narušení stability struktury Rhombohedral mříže lze dosáhnout teplotou převyšující 2000 °C, přičemž se Rhombohedral mříž stává nestabilní a mění se na hexagonální. Samotná vzdálenost mezi grafenovými vrstvami je přibližně 335 pm [10] [32] [33] [34].



Obr. 11 Hexagonální mříž uhlíku (A), Rhombohedral mříž uhlíku (B) [10]

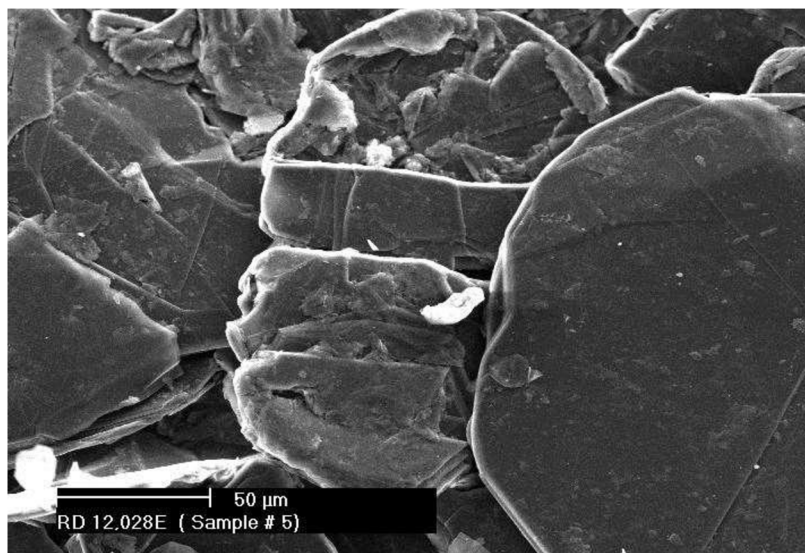
Existuje mnoho druhů grafitu, z nichž každý se vyznačuje jinými vlastnostmi. Díky těmto vlastnostem je různorodé i jejich použití. Podle původu lze grafit rozdělit na dva základní, a to na přírodní a syntetický. Pro tvorbu záporných elektrod lithium-iontových akumulátorů je v současné době více využíván přírodní grafit. Syntetický grafit se ve volné přírodě nevyskytuje a je třeba ho složitým procesem vyrobit, což jeho cenu zvyšuje. Výsledná cena syntetického grafitu je tak 3 až 4 krát vyšší než cena přírodního grafitu. [10] [32] [33] [34]

2.1.1 Přírodní grafit

Přírodní grafit je prvek, jenž se vyskytuje na celé planetě a lze ho podle čistoty rozdělit do tří základních skupin.

2.1.1.1 Vločkový grafit

Vločkový grafit (flake graphite) představuje nejrozšířenější grafit a jeho podíl na trhu je asi 40 %. Krystalická struktura bývá zastoupena v rozmezí 80–98 %. Těžba probíhá převážně v karbonových slojích a v materiálu jsou patrné vločky, které jsou pro tento druh grafitu specifické. Rozmezí rozměru těchto vloček bývá od 2 μm do 800 μm . Vlastnosti tohoto grafitu ovlivňuje velikost vloček a jejich struktura, přičemž nejžádanější jsou největší vločky, které lze během zpracování zmenšit dle potřeby a požadavků. Vločkový grafit má dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, chemickou stálost, malou srážlivost a teplotní expanzi. Použitím vhodné mechanické separace a čištěním lze dosáhnout až 99,5% čistoty, přičemž pro dosažení vyšší čistoty je potřeba chemického a tepelného zpracování, čímž se odstraní nežádoucí složky, Obr. 12. [10] [32] [33] [34] [35]

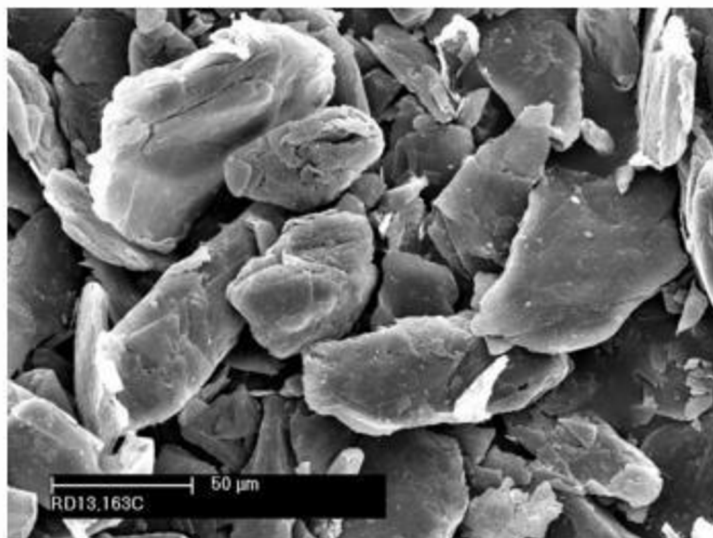


Obr. 12 Vločkový grafit [35]

2.1.1.2 Žilní grafit (vein)

Žilní grafit představuje nejvzácnější formu přírodního grafitu, a proto je nejžádanější a nejdražší. Jeho těžba probíhá v současné době pouze na jediném místě na světě, a to na Srí Lance (Moore's). Vyznačuje se velmi vysokým stupněm čistoty a podílu krystalických oblastí. Jak již bylo zmíněno, forma tohoto grafitu je velmi žádána, a to jak zpracovateli, tak i

výrobci, jelikož není potřeba tento grafit tolik čistit a rafinovat, viz Obr. 13. [10] [32] [33] [34]



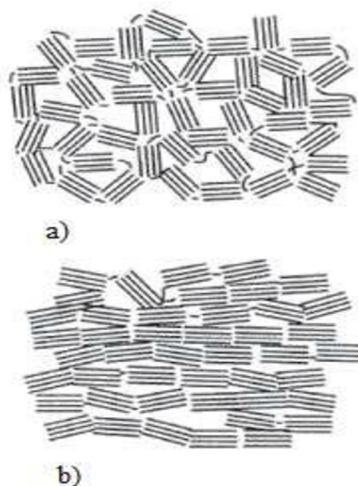
Obr. 13 Žilní grafit [36]

2.1.1.3 Mikrokrystalický (amorfní) grafit

Mikrokrystalický grafit, nazývaný též carbon black, je nejméně ceněný grafit a jeho podíl na trhu představuje přibližně 60 %. Je to způsobeno tím, že je v něm obsaženo mnohem více popelu než v jiných formách přírodního grafitu. Jeho výskyt je často doprovázen v blízkosti přírodního uhlí a obsahuje přibližně 70–75 % uhlíku. Tento druh přírodního grafitu je nutno chemicky čistit a výsledná čistota se pohybuje v rozmezí 75–85 %. Carbon black je pro své specifické vlastnosti hojně využíván při výrobě lithium-iontových akumulátorů. Není to však materiál pro tvorbu záporných elektrod, ale jako zvodivující aditivum elektrodové hmoty, přičemž má z pohledu konduktivity izotropní vlastnosti. [10] [32] [33] [34]

2.1.2 Syntetický grafit

Syntetický grafit představuje formu grafitu, která se ve volné přírodě nevyskytuje a pro jejíž výrobu jsou použity amorfni uhlíkové materiály. Tyto materiály jsou upraveny procesem grafitizace a lze je rozdělit na dvě skupiny, a to na „měkký uhlík“ a „tvrdý uhlík“. Formy tohoto uhlíku nemají nic společného s tvrdostí, ale s grafitizačním procesem, při kterém lze teplotou dosáhnout anizotropní krystalické struktury. Pro proces grafitizace je vhodný pouze „měkký uhlík“, obecně nazývaný coke – koks. Koks lze rozdělit do několika základních typů, a to podle struktury a složení na petroleum coke, carbon black, pitch coke a needle coke. Pro výrobu syntetického grafitu jsou používány organické materiály „měkkého uhlíku“, a to především dehet, asphalt, ropa, antracit a černé uhlí při použití procesů sintrace a žihání. [10] [32] [33] [34] [37]



Obr. 14 Tvrdý uhlík (a), měkký uhlík (b) [10]

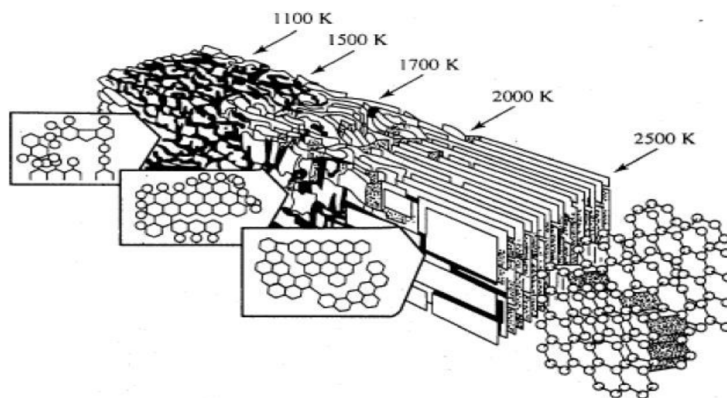
2.1.2.1 Výroba syntetického grafitu

Proces výroby syntetického grafitu lze rozdělit do několika fází, přičemž pro každou z výchozích surovin měkkého uhlíku existuje jiný postup. Pro výrobu petroleum coke je využíván odpad vznikající při rafinaci surové ropy. Z tohoto odpadu jsou posléze v kalcinační a vysoušecí peci odděleny těkavé látky a organické sloučeniny. Další fází výroby petroleum coke představuje zahřívání uhlíkatých zbytků v žíhacím bubnu, kde dochází k částečnému a postupnému formování sp_2 hybridizovaných hexagonálních struktur. Konečným produktem tohoto postupu je petroleum coke, který může být dle potřeby smíchán s dehtem nebo asfaltem a umístěn do grafitizační pece. [10] [32] [33] [34] [37]

Grafitizace je zdoluhavý a náročný proces, kdy za působení vysoké teploty ($3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) dochází k uspořádání atomů uhlíku do grafitové struktury. Nezáleží však pouze na dosažené výsledné teplotě, ale i na postupném procesu chlazení. Formování do grafitové struktury probíhá ve všech třech rovinách ve stejném čase. Stupeň pohybu je velmi důležitý v průběhu tepelného zpracování, kdy dochází k přechodu na tekutou fázi. V této fázi jsou atomy schopny se pohybovat a utvářet grafitovou strukturu. Po tomto procesu dochází k finálnímu zpracování za vysoké teploty a k vytvoření krystalové mřížky, viz Obr. 15. [33] [34] [37]

Výsledný produkt představuje syntetický grafit, ale pro konečné použití v lithium-iontových akumulátorech je potřeba jej ještě upravit. Dle požadované morfologie dochází k procesu drcení, mletí a přesívání.

Syntetický grafit je využíván v mnoha aplikacích, z nichž primární odvětví představuje výroba grafitových elektrod do tavných pecí. Další průmyslové využití syntetického grafitu představuje výroba teplotně odolných materiálů v jaderných reaktorech, žáruvzdorných materiálů, brzdového obložení i pro specifické lithium-iontové akumulátory. Pro komerční aplikace lze syntetický grafit rozdělit na sférický a vločkový. Odpadní materiály vznikající při výrobě syntetického grafitu lze také využít v odvětví maziv. [10] [32] [33] [34]



Obr. 15 Jednotlivé fáze grafitizace [38]

Typické části grafitizace:

- Pokojová teplota – kromě expanze nedochází k žádným změnám
- Zahřívání na 900–1200 °C – po překročení kalcinační teploty se začíná tvořit grafitová struktura
- Zahřívání na 1500–2000 °C – dochází k uvolnění síry a vodíku z pojiva, nastává nevratná objemová expanze
- Zahřívání nad 1800 °C – dochází ke zrychlení tvorby grafitové struktury
- Zahřívání nad 2600 °C – objemová expanze se ustálí a převládá krystalická struktura
- Zahřívání 3000 °C – elektrická a tepelná vodivost dosahuje optimálních hodnot

2.1.3 Expandovaný grafit

Expandovaný grafit je forma vločkového grafitu, u kterého vlivem chemického procesu došlo k odtažení jednotlivých grafenových vrstev a tím ke zvětšení jeho objemu. Proces expandace není samovolný a expandovaný grafit se ve volné přírodě nevyskytuje. Pro proces expandace se používá interkalát (H_2SO_4). Za použití oxidačního činidla dochází k odebrání elektronu uhlíku z povrchové vrstvy, čímž vytváří podmínku pro interkalaci mezi na sobě položenými grafitovými vrstvami. Po zahřátí na potřebnou teplotu (800 °C) dochází k přechodu interkalačních molekul do plynného skupenství a jejich objemovému tisícinásobnému nárůstu. Tímto dochází k odtažení jednotlivých grafenových vrstev od sebe a k objemovému nárůstu vločkového grafitu na desetinásobek. [10] [32] [33] [34]

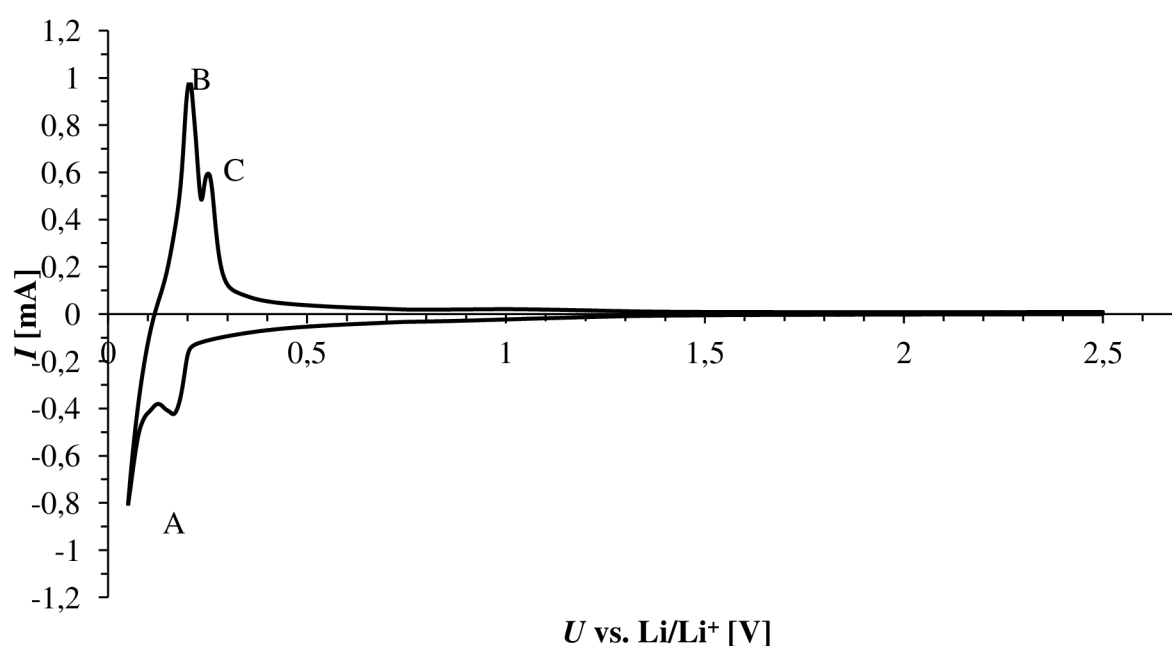
2.2 Měřicí metody

2.2.1 Cyklická voltametrie (CV, OCV)

Cyklická voltametrie představuje jednu ze základních metod odvozenou z polarografie. Je charakteristická plynulým nárůstem nehybné pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Stěžejními nastavitelnými parametry jsou rychlost a meze posuvu potenciálu. Odezvou při této metodě je závislost proudu, který

protéká elektrodou na potenciálu elektrody, tedy polarizační křivka. Z této křivky lze v analyzovaném materiálu zjistit jak proudotvorné reakce, tak i jejich velikost. [10] [39] [40] [41]

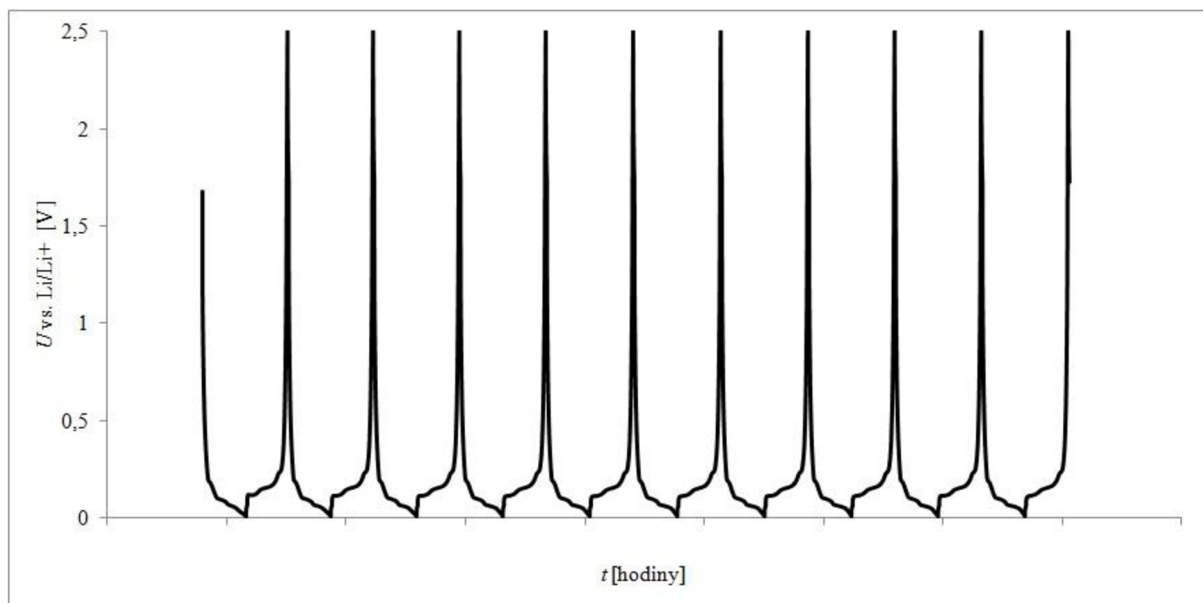
Pro všechny typy přírodního grafitu je křivka cyklické voltametrie stejná a lze z ní zjistit reakční potenciál kovového lithia vůči měřenému grafitu. Každý z vrcholů charakteristiky představuje interkalaci lithných iontů do struktury grafitu, přičemž dochází k vytváření nestechiometrické sloučeniny LiC_x . Křivku na Obr. 16 lze rozdělit na oxidační a redukční oblast, přičemž v oxidační oblasti dochází k vybíjení elektrodové hmoty a v redukční k nabíjení. Nad osou X se nachází oxidační oblast, ve které dochází k deinklinaci lithných iontů z přírodního grafitu (vrcholy B a C). Pod osou X se nachází redukční oblast, v níž dochází k interkalaci lithných iontů do přírodního grafitu (vrchol A). [10] [39] [40] [41] [42]



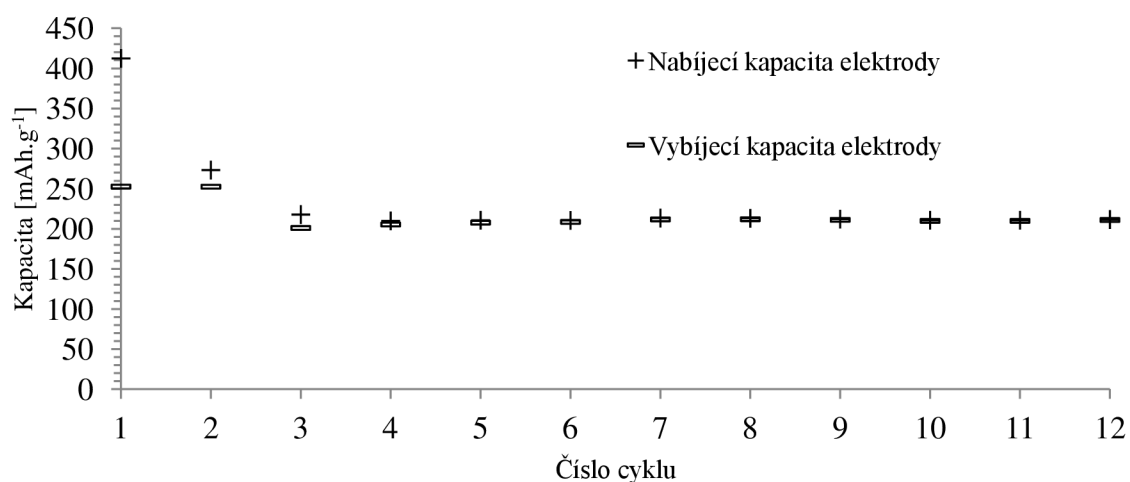
Obr. 16 Cyklická voltametrie přírodního grafitu

2.2.2 Galvanostatické cyklování (GC, GPCL)

Metoda galvanostatického cyklování je založena na cyklickém nabíjení a vybíjení akumulátoru (cely) předem definovaným proudem. Hodnota tohoto proudu obvykle bývá stanovena po dvou cyklech, a to na 0,1 C. Během tohoto cyklování dochází k zaznamenávání změn potenciálu i průběhu nabíjecího a vybíjecího proudu. Tento proud je konstantní a ukazuje hodnoty maximální vybíjecí kapacity. [42]



Obr. 17 Průběh 10 nabíjecích a vybíjecích cyklů [autor]



Obr. 18 Průběh nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů [autor]

2.2.3 Rate-Capability (RC)

Tato měřicí metoda vychází z metody GPCL a soustředí se na testování proudové zatížitelnosti akumulátoru. Metoda spočívá v rozdílných hodnotách nabíjecího proudu a odebíraného zatěžovacího proudu, což simuluje reálnou funkci akumulátoru. Akumulátor je podroben nestejněměrnému zatížení, což má nezanedbatelný vliv jak na odolnost SEI vrstvy, tak i na zápornou elektrodu. [10] [20]

2.2.3.1 Symetrická Rate-Capability

Jak již bylo zmíněno, metoda symetrické Rate-Capability spočívá v nestejněměrném zatížení nabíjecím a vybíjecím zatěžovacím proudem. Pro tuto metodu je typické, že nabíjecí zatěžovací proud je pevně dán, kdežto vybíjecí zatěžovací proud je několikanásobně vyšší.

Hodnoty těchto proudů jsou pevně dané a v každém nabíjecím a vybíjecím cyklu jsou stejné. [10] [43]

2.2.3.2 Nesymetrická Rate-Capability

Metoda nesymetrická Rate-Capability je založena na principu pevně daného nabíjecího zatěžovacího proudu, avšak hodnota vybíjecího zatěžovacího proudu se s každým následujícím cyklem mění. [10] [43]

2.2.4 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Elektrochemická impedanční spektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy) je experimentální měřicí a vyhodnocovací metoda. Pomocí této techniky lze charakterizovat objemové i mezifázové elektrické vlastnosti jak pevných, tak i kapalných materiálů. Tato metoda je založena na průchodu sinusovým napěťovým nebo proudovým signálem o malé amplitudě zkoumaným vzorkem, a následným vyhodnocením impedance v závislosti na frekvenci. Vzhledem k množství dějů probíhající během samotného měření je vhodné volit široké rozmezí frekvence, a to z důvodu vyhodnocení, jak rychlých (přenos náboje), tak i pomalých (difuzní děje) elektrochemických dějů. [44] [45] [46] [47]

3 Praktická část

3.1 Výroba záporných elektrod

Cílem praktické části této diplomové práce bylo vytvořit pomocí dostupné technologie záporné grafitové elektrody z přírodního grafitu 280H firmy Asbury carbons. Parametry tohoto grafitu jsou uvedeny v Příloha 1. Aby bylo možno zkoumat vliv tloušťky vrstvy a různého lisovacího tlaku, bylo vytvořeno 6 sad záporných elektrod. Tyto elektrody byly vytvořeny ze stejné elektrodové hmoty (Tabulka 3), avšak každá ze sad je rozdílná. Rozdíl spočíval v tloušťce nanášené vrstvy a lisovacím tlaku. Elektrodová hmota byla nanášena na dva měděné kolektory a pomocí roztíracích tyčí byly nanášeny dvě vrstvy. První o tloušťce 40 μm a druhá o tloušťce 150 μm . Z každé sady elektrod byly posléze vybrány ty nejhodnější a ty byly lisovány třemi určitými tlaky, a to 800, 2500 a 5000 kg na cm^2 . Tím vzniklo 6 sad elektrod, které byly podrobeny analýze a zkoumání.

Výrobu záporných elektrod lze rozdělit na 4 základní fáze:

- Míchání elektrodové směsi
- Nanášení elektrodové směsi
- Vysekávání a lisování elektrod
- Dehydratace elektrod

Elektrodová směs se skládá ze 4 složek, které jsou stanoveny v příslušném poměru.

Tabulka 3 Poměr složek elektrodové směsi

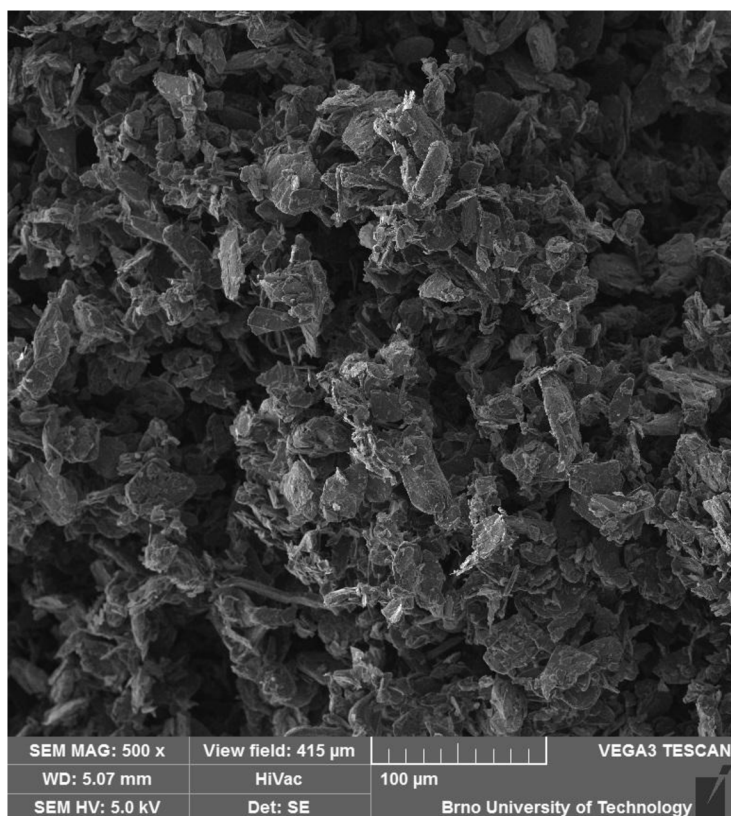
Přírodní grafit 280H	Pojivo	Zvodivující složka	Elektrodová směs	Rozpouštědlo
80 [%]	10 [%]	10 [%]	100 [%]	
0,4 g	0,05 g	0,05 g	0,5 g	3 ml

3.1.1 Aktivní elektrodová hmota

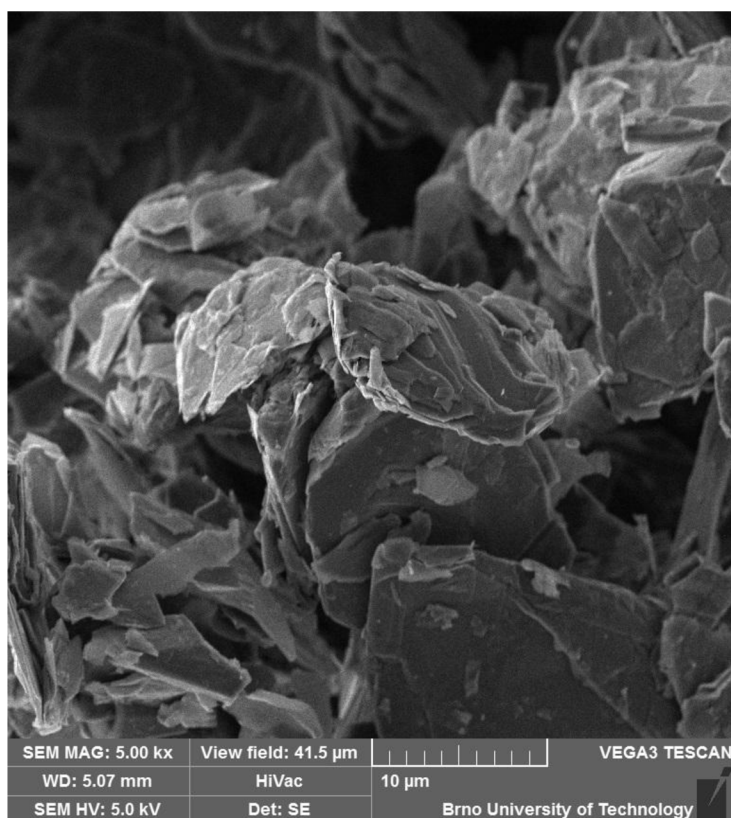
Hlavní složkou elektrodové směsi představuje aktivní elektrodová hmota (přírodní grafit 280H Asbury Carbon, New Jersey, USA). Základní parametry přírodního grafitu 280H byly zjištěny porozimetrickou analýzou (BET), a jsou uvedeny v Tabulka 4. Základní informace, jež mají největší vliv na morfologii, představuje měrný povrch grafitu, měrný objem pórů, měrný povrch pórů a průměr pórů. Podrobnější informace jsou uvedeny v katalogovém listu, jenž je přiložen jako Příloha 1. Na obrázcích Obr. 19 a Obr. 20 je možno vidět morfologii a složení grafitu 280H, stejně jako jednotlivé vločky.

Tabulka 4 Parametry přírodního grafitu 280H

Měrný povrch grafitu [m^2/g]	Měrný objem pórů [cm^3/g]	Měrný povrch pórů [m^2/g]	Průměr pórů [nm]
4,929	0,031	12,995	2,539



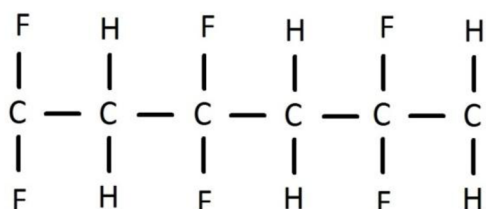
Obr. 19 Grafit 280H při 500x násobném zvětšení [autor]



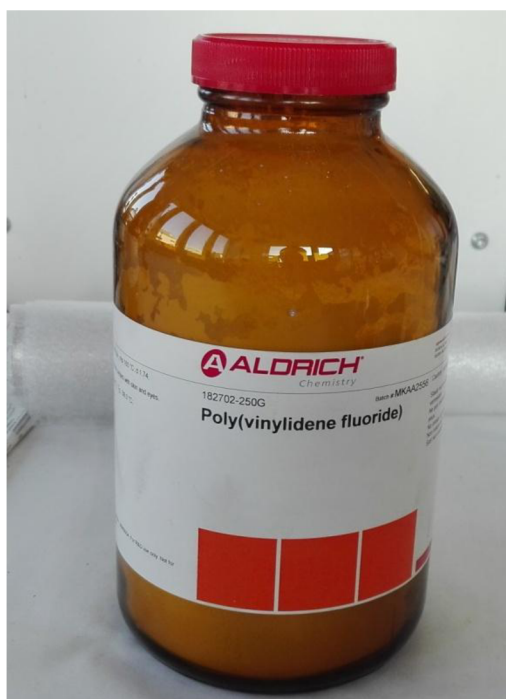
Obr. 20 Grafit 280H při 5000x násobném zvětšení [autor]

3.1.2 Pojivo

Jako pojivo byl použit polyvinyliden-fluorid (PVDF) výrobce Sigma-Aldrich, patřící do skupiny termoplastů a vyznačující se vysokou elektrochemickou a mechanickou odolností, který zůstává neměnný i při velkém rozsahu teplot. Výhodou je též jeho nenasákavost a odolnost vůči UV záření. Čistota materiálu se pohybuje přes 99,5 %.



Obr. 21 Chemická struktura PVDF [autor]



Obr. 22 Polyvinyliden flouride (PVDF) [autor]

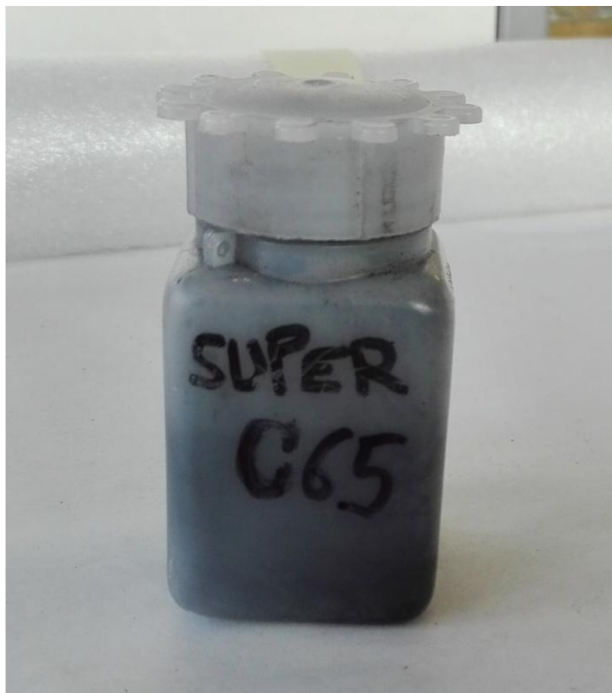
3.1.3 Rozpouštědlo pro pojivo

Pro pojivo PVDF byl použito rozpouštědlo NMP (n-metyl-2-pyrrolidon), které má průsvitnou barvu s teplotou varu 204 °C. Jedná se o rozpouštědlo patřící do skupiny organických bipolárních rozpouštědel s obsahem vody menším než 0,1 %. Mezi nevýhody tohoto rozpouštědla patří těkavost, hořlavost a toxicita. Vzniká reakcí butyrolaktonu s metylaminem. Jeho použití je rozšířené zvláště v elektrotechnickém a petrochemickém průmyslu viz Příloha 3.

3.1.4 Zvodivující složka

Zvodivující složka je amorfni uhlík (carbon black), který obaluje jednotlivá grafitová zrnka, čímž způsobuje jejich dobrý vzájemný dotyk a také dobrý elektrický kontakt s kolektorem. Jedná se o mikrokrytalický uhlík, protože je krystalický jen ve velmi malém

měřítka. Charakteristickou vlastností zvodivující složky je velký měrný povrch v řádu stovek m^2 . Částečně jsou tyto malé krystalky schopny přijmout lithiové ionty ve formovacím cyklu, avšak v dalších nabíjecích cyklech se postupně rozpadají a tuto schopnost ztrácejí. Základním požadavkem na zvodivující složku je jeho čistota, nízká úroveň síry a nečistot. Pro elektrodovou směs byla použita zvodivující složka SUPER C65 firmy TIMCAL Ltd, jejíž parametry jsou uvedeny v Příloha 2.



Obr. 23 Super C65 (carbon black) od firmy TIMCAL Ltd. [autor]

3.1.5 Míchání elektrodové směsi

Před vlastním mícháním bylo potřeba připravit nástroje, ve kterých byla elektrodová hmota míchána. Laboratorní lžička a vialka byla umyta čisticím prostředkem v teplé vodě a posléze opláchnuta v demineralizované vodě. Po 20 minutách vysoušení byly nástroje připraveny pro míchání elektrodové směsi. Na výrobu elektrodové směsi bylo potřeba navážit 10 % pojiva (PVDF) z celkové hmotnosti elektrodové směsi a posléze ho rozpustit v rozpouštědle (NMP). Rozpouštědlo bylo pipetou umístěno do vialky a pojivo nasypáno do rozpouštědla. Poté byla vialka i s obsahem směsi promíchávána 48 hodin. K promíchané směsi byla po uplynulé době přidána zvodivující složka SUPER C65 o hmotnosti 10 % celkové hmotnosti elektrodové směsi. Tato směs byla promíchávána 72 hodin a poté byla přidána aktivní elektrodová hmota v množství 80 % a promíchávána 168 hodin.

3.1.6 Nanášení elektrodové směsi

Kolektor záporné elektrody představuje jednostranně vyleštěná měděná fólie o tloušťce 50 μm . Měděnou fólii bylo nutno očistit izopropyl alkoholem, aby nedošlo ke kontaminaci elektrodové směsi. Na tuto fólii byla nanášena viskózní elektrodová směs. Takto nanášená elektrodová směs byla pomocí roztíracích tyčí, viz Obr. 24 (40 a 150 μm) rozetřena po celém povrchu měděného kolektoru. Tím byla zajištěna konzistentní tloušťka po celé ploše. Nanášené elektrodové směsi bylo potřeba vysušit, a to po dobu 168 hodin při

atmosférickém tlaku a teplotě 80 °C. Při tomto procesu docházelo k odpařování rozpouštědla NMP a vytvrzování elektrodové směsi.



Obr. 24 Roztírací tyče 40 a 150 μm [autor]

3.1.7 Vysekávání a lisování elektrod

Vysekávání elektrod proběhlo pomocí výsečnicku na Obr. 25. Takto připravené elektrody měly průměr 16 mm a plochu 2,011 cm². Hmotnost měděné folie o tloušťce 50 μm a průměru 1 mm byla vypočtena na 21,62 mg. Po vysekání elektrod výsečnickem o průměru 16 mm proběhla selekce elektrod a odstranění elektrod, které byly během vysekávání poškozeny. Každá ze sad elektrod (40 a 150 μm) byla posléze rozdělena na třetiny. Tyto sady elektrod byly poté lisovány předem daným tlakem, a to na 800, 2500 a 5000 kg na cm² po dobu 3 sekund. Lisováním došlo k optimalizaci povrchu a struktury připravených záporných elektrod viz Obr. 26.



Obr. 25 Výsečnick [autor]

3.1.8 Dehydratace elektrod

Poslední fází v přípravě elektrod bylo jejich sušení. Pro elektrody je nežádoucí jakákoliv vlhkost. Sušení probíhalo za sníženého tlaku blížícího se vakuu, a to při 100 Pa. Za těchto podmínek byly elektrody ponechány 168 hodin, aby bylo dosaženo co nejlepší dehydratace. Následně byly elektrody umístěny do rukavicového boxu s argonovou atmosférou.



Obr. 26 Záporná elektroda z grafitu 280H Asbury Carbons [autor]

3.2 Kompletace elektrochemické cely

Pro měření byly použity T cely na Obr. 27, přičemž pravá a levá část cely byly použity pro katodu a anodu, a horní část měla pouze těsnící funkci. Cely bylo nutno před použitím očistit, omýt horkou vodou se saponátem, demineralizovanou vodou a opláchnout izopropil alkoholem. Poté bylo nutno celu nechat vysušit a následně připravit pro použití v rukavicovém boxu s inertní argonovou atmosférou. Tato příprava spočívala v utěsnění matic těsnící fólií (parafilm), a to vše tak, aby nedošlo ke kontaminaci cely, jak během manipulace, tak ani po vyjmutí z argonové atmosféry.



Obr. 27 Složená T cely připravená pro měření. Rozložená T cely [autor]

Takto připravená cely byla umístěna do rukavicového boxu s inertní argonovou atmosférou, zobrazeném na Obr. 28, kde probíhala kompletace elektrochemických cel. V boxu, a tedy i v inertní atmosféře bylo nutno nejdříve vyříznout lithium o průměru 16 mm a očistit ho pomocí skalpelu od oxidů a usazenin. Takto vyříznuté lithium bylo umístěno na

levou část cely, na něj byl posléze umístěn separátor a pomocí pipety bylo na tento separátor vstříknuto 160 ml elektrolytu LiPF_6 . Poté byla změřena hmotnost vybrané elektrody a tato elektroda byla následně umístěna na separátor. Poté již bylo možno utěsnit T celu tak, aby došlo k hermetickému utěsnění a po vyjmutí cely z rukavicového boxu nedocházelo k úniku argonové atmosféry, což by znehodnotilo měření. Po celou dobu s celami, až do vyjmutí z boxu, bylo nutno používat rukavice a vyvarovat se jakékoliv kontaminace.



Obr. 28 Rukavicový box s inertní argonovou atmosférou [autor]

3.3 Postup měření cely

Po vyjmutí cely z rukavicového argonového boxu byla cela připojena na potenciostat-galvanostat firmy BioLogic (VMP), zobrazeném na Obr. 29 a byla ověřena správná kompletace cely. Pro měření a vyhodnocení dat z VMP byl použit software EC - Lab, který umožňuje nastavit více metod najednou.

Elektrochemická cela a záporná elektroda byly postupně podrobeny měření a zkoumání všemi již dříve zmíněnými metodami OCV, GCPL i nesymetrickou RC.

$$m_E = m_Z - m_{Cu} \text{ [mg]} \quad 11$$

m_E - hmotnost aktivní elektrodové hmoty [mg]

m_Z - změřená hmotnost elektrody [mg]

m_{Cu} - vypočtená hmotnost Cu folie [mg]

$$I_{10} = \frac{m_E \cdot C_{teor.}}{X} [mA]$$

12

m_E - hmotnost aktivní elektrodové hmoty [mg]

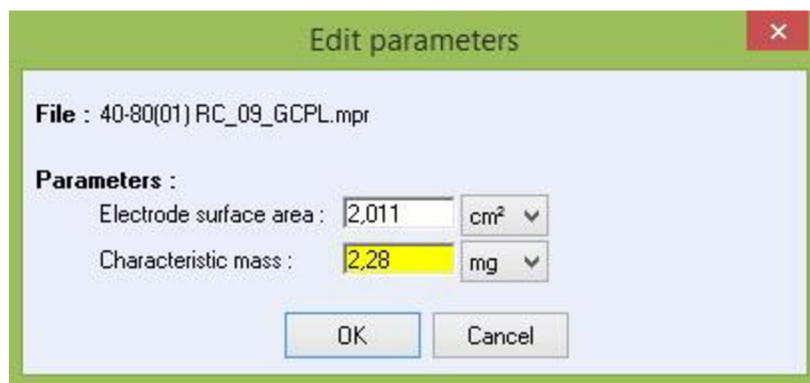
$C_{teor.}$ - teoretická kapacita materiálu [mA.h.g⁻¹]

X - koeficient udávající relativní poměr zatěžovacího proudu vzhledem ke kapacitě elektrody ($X=10$ desetihodinový proud)



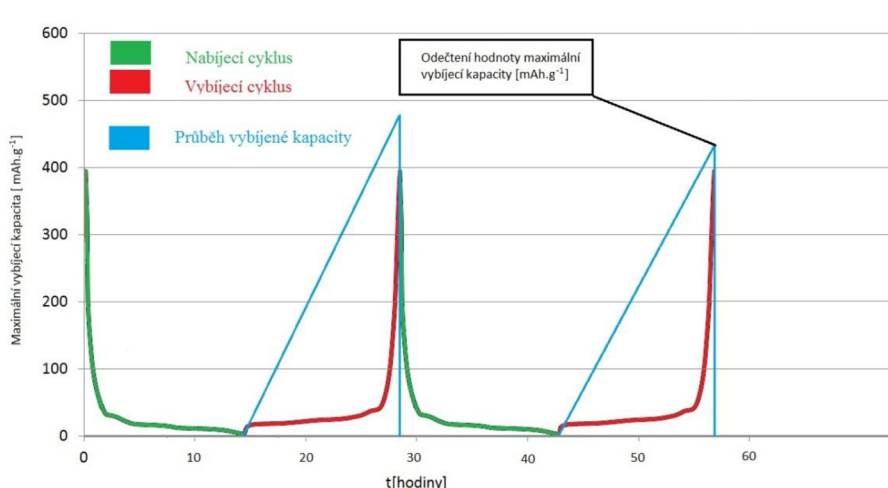
Obr. 29 Potenciostat/galvanostat firmy BioLogic [autor]

Jako první byla zvolena metoda OCV, což je metoda, během které nedocházelo k žádnému průtoku proudu celou. Tato metoda primárně slouží pro stabilizaci cely a byly zaznamenány pouze změny potenciálu napětí na cele. Pro stabilizaci byla zvolena doba 24 hodin, po níž byla spuštěna druhá metoda. Touto metodou byla GCPL, a to pro první dva formovací cykly, při kterých byla nastavena hodnota nabíjecího a vybíjecího proudu na 0,1 C vypočtená z rovnice (12). Hodnota tohoto proudu byla vypočtena dle hmotnosti aktivní elektrodové hmoty z rovnice (11). Během těchto prvních dvou formovacích cyklů došlo k formování SEI vrstvy.



Obr. 30 Doplnění hodnoty plochy elektrody a hmotnosti elektrodové směsi [autor]

Pro další měření bylo nutno vyhodnotit zaznamenané hodnoty a charakteristiky. Proto, aby bylo možno tyto data správně vyhodnotit, bylo nutné doplnit do programu hmotnost aktivní elektrodové hmoty a velikost plochy záporné elektrody, viz Obr. 30. Následně bylo nutno pro správné určení nabíjecího a vybíjecího proudu z grafu odečíst hodnotu maximální vybíjecí kapacity druhého cyklu vztaženou na 1 g elektrodové hmoty dle Obr. 31. Tato hodnota byla určující pro výpočet nové hodnoty nabíjecího a vybíjecího proudu z rovnice (13).



Obr. 31 Graf odečtení hodnoty kapacity vztažené k 1 gramu elektrodové hmoty [autor]

$$I_m = C_S \cdot m_E \cdot Kh \text{ [}\mu\text{A]} \quad 13$$

I_m - nově vypočtený zatěžovací proud [μA]

C_S - hodnota maximální vybíjecí kapacity materiálu odečtená z grafu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]

m_E - hmotnost aktivní elektrodové hmoty [mg]

Kh - koeficient udávající relativní poměr zatěžovacího proudu vzhledem ke kapacitě elektrody

Následující metoda, které byla zcela podrobena, bylo GCPL a to pro 10 cyklů, při nabíjecím a taktéž vybíjecím proudu 1 C. Posléze byla zcela podrobena stabilizační metodě OCV po dobu 12 hodin.

Další metoda, které byla zcela podrobena, byla nesymetrická Rate-Capability. Při této metodě byla hodnota nabíjecího proudu stanovena na 1 C, avšak hodnota vybíjecího proudu byla měněna pro každé 4 cykly. Pro důkladné prověření stability záporných elektrod byly tyto hodnoty zvoleny v rozmezí od 0,5 C do 4 C, a to konkrétně 0,5 1, 2, 4, 2, 1 a 0,5 C.

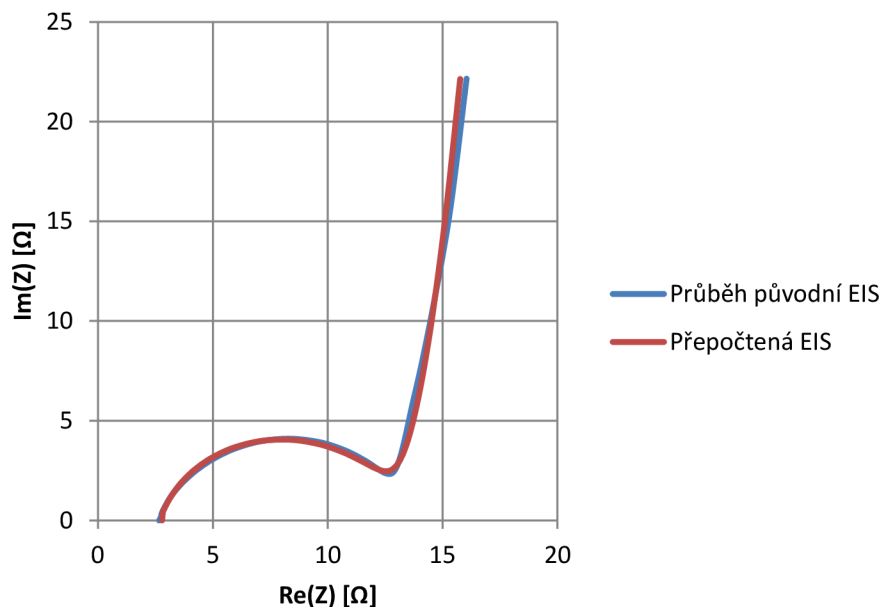
Poslední zvolenou metodou byla EIS (elektro impedanční spektroskopie), které sloužila k určení difuzního koeficientu přírodního grafitu 280H. Při této metodě byl porovnáván difuzní koeficient při plně nabitě a vybité cele, a to pro jak pro vrstvu 40 μm, tak i 150 μm. Zvolené rozmezí frekvence bylo nastaveno od 1 MHz po 100 mHz se zvolenou amplitudou 10 mV. Součástí měřicího programu EC-lab je i analýza EIS, jenž je na Obr. 32, ze kterého byl posléze vypočítán po dostatečném počtu iterací Warburguv koeficient. Ten byl po dosažení do rovnice (14) následně použit pro výpočet difuzního koeficientu. Vypočtené difuzní koeficienty jsou uvedeny v Tabulka 5. [31] [46] [44] [45] [47] [48] [49]

$$D_{Li^+} = \frac{R^2 \cdot T^2}{2 \cdot A^2 \cdot n^4 \cdot F^4 \cdot C^2 \cdot \sigma^2} \quad (14)$$

- D_{Li^+} - difuzní koeficient lithných iontů [cm^2s^{-1}]
 R - plynová konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 T - pracovní teplota (298,15 K)
 A - plocha elektrody ($2,011 \text{ cm}^2$)
 n - počet elektronů na molekulu během oxidace (1)
 C - koncentrace lithných iontů ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 F - Faradayova konstanta ($9,648455 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 δ - Warburguv koeficient [$\Omega\cdot\text{s}^{-0,5}$]

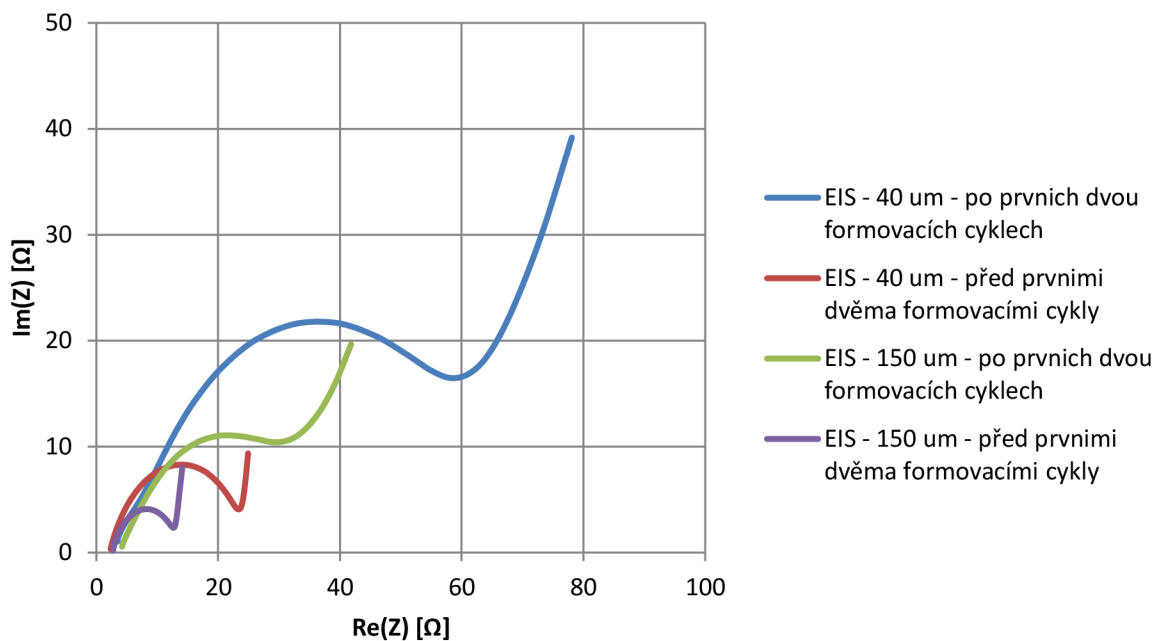
Tabulka 5 Vypočtené difuzní koeficienty

Tloušťka vrstvy [μm]	Stav elektrody	Difuzní koeficienty [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
40	Vybitá	$1,02 \cdot 10^{-11}$
40	Nabitá	$6,52 \cdot 10^{-10}$
150	Vybitá	$1,40 \cdot 10^{-11}$
150	Nabitá	$2,81 \cdot 10^{-10}$



Obr. 32 Graf EIS spektra

Proměřením EIS a porovnáním výsledků u jednotlivých cyklů byl zaznamenán vzrůst vnitřního odporu elektrody. Z toho lze usuzovat, že během formovacích cyklů došlo k růstu vrstvy SEI, a tedy ke vzrůstu odporu elektrody. Porovnáním bylo zjištěno, že v případě elektrody o tloušťce vrstvy 40 μm vzroste vnitřní odpor z 21,2 Ω (před formovacími cykly) na 55,1 Ω (po dvou formovacích cyklech). Pro elektrodu tloušťky 150 μm vzrostl vnitřní odpor elektrody z 9,8 Ω (před formovacími cykly) na 26,8 Ω (po dvou formovacích cyklech), viz Obr. 33. [46] [48] [50]



Obr. 33 Porovnání EIS spekter pro jednotlivé tloušťky vrstev elektrodových materiálu ve vybitém stavu

4 Výsledky měření

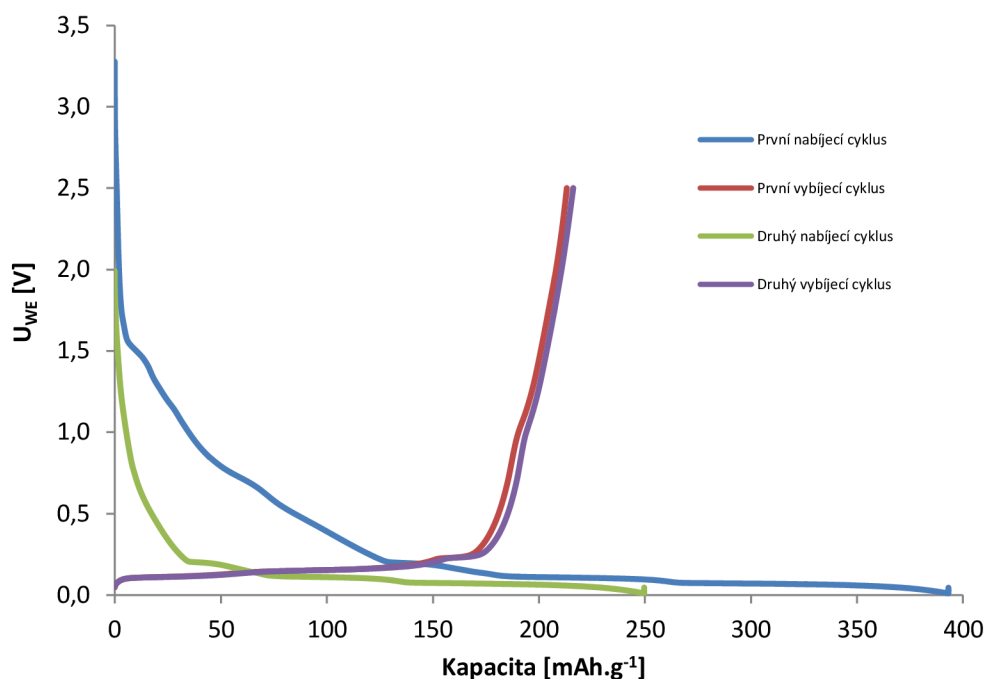
Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, přírodního grafitu 280H bylo vyrobeno 6 sad elektrod o dvou různých vrstvách, které byly lisovány různým tlakem. Tyto elektrody byly analyzovány v elektrochemické cele za použití zmíněných technik. V této kapitole budou shrnuty a porovnány výsledky získané pomocí těchto technik.

V průběhu měření bylo zjištěno, že procentuální složení aktivní elektrodové hmoty výrazně ovlivňuje chování cely během zatížení. Volba složení poměru elektrodové hmoty (80 % - 10 % - 10 %) za určitých tlaků pravděpodobně nezaručuje dostatečnou pevnost záporné elektrody a vrstvy SEI a dochází tedy k rozpadu elektrody a ke snížení účinnosti během vyššího proudového zatížení.

4.1 Přírodní grafit 280H - výsledky měření

Z důvodu zpřehlednění jednotlivých vzorků bylo použito označení, kdy první číslo představuje tloušťku vrstvy v μm , druhé představuje lisovací tlak v kg/cm^2 a třetí vzorek dané elektrody. Označení 40-800-V1 představuje vzorek záporné elektrody tloušťky 40 μm , lisovacího tlaku 800 kg/cm^2 a jedná se o první vzorek.

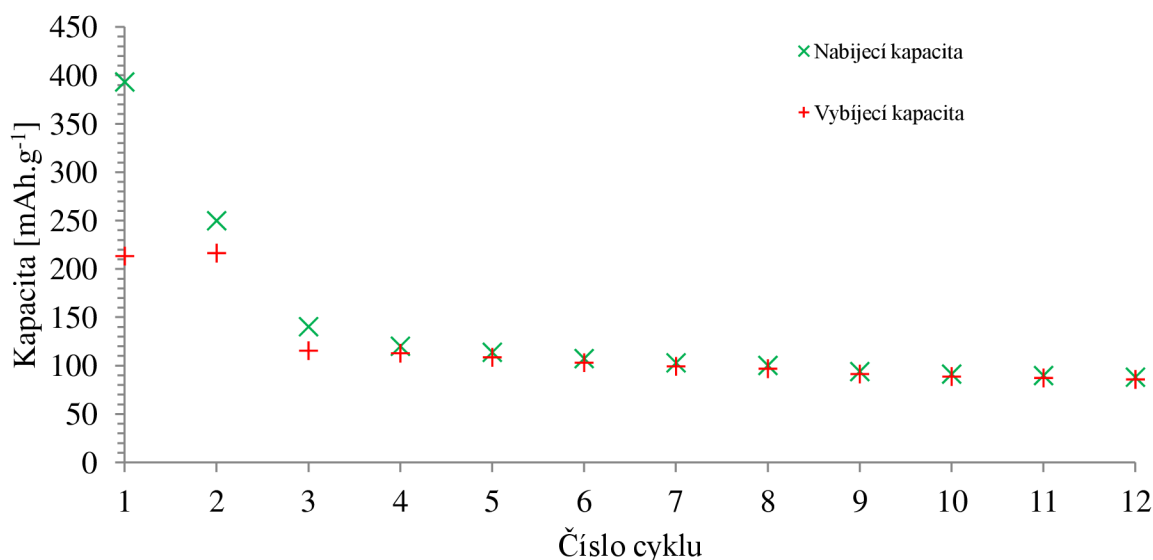
4.1.1 Přírodní grafit 280H, 40-800-V1



Obr. 34 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-800-V1

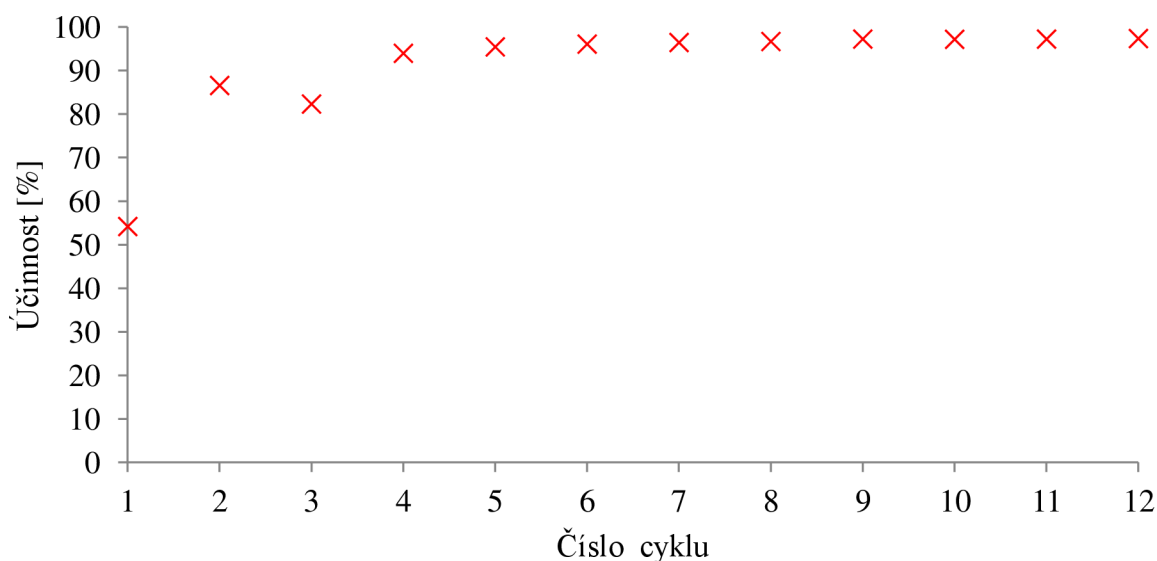
Tabulka 6 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-800-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	393,07	213,09	179,98	54,21	45,79
2	249,63	216,15	33,48	86,59	13,41
3	140,14	115,38	24,76	82,33	17,67
4	119,95	112,74	7,21	93,99	6,01
5	113,69	108,52	5,17	95,46	4,54
6	107,19	103,00	4,19	96,09	3,91
7	102,79	99,15	3,64	96,46	3,54
8	100,10	96,79	3,31	96,69	3,31
9	93,78	91,20	2,58	97,25	2,75
10	91,17	88,62	2,55	97,20	2,80
11	89,66	87,19	2,47	97,25	2,75
12	87,98	85,67	2,31	97,37	2,63



Obr. 35 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V1

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 40-800-V1 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 45,7 %. Během druhého formovacího cyklu došlo ke snížení hodnoty nevratné kapacity na 13,4 %. V následujících cyklech se účinnost zvyšovala až do hodnoty 97,37 %. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 85,67 mAh.g⁻¹.

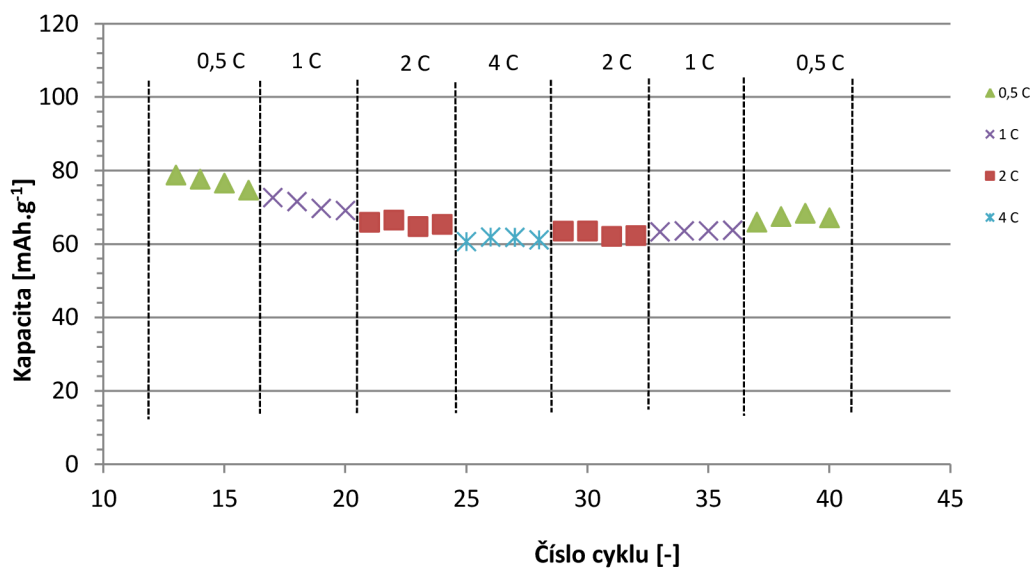


Obr. 36 Graf účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V1

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 7 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího proudu způsobilo pokles vybíjecí kapacity. Nejnižší hodnota naměřené kapacity byla zaznamenána ve 25 cyklu, a to $60,69 \text{ mAh.g}^{-1}$. Nerovnoměrné zatížení elektrody je patrné v grafu, viz Obr. 37, v němž je zřetelně vidět pokles kapacity, během vyššího zatížení.

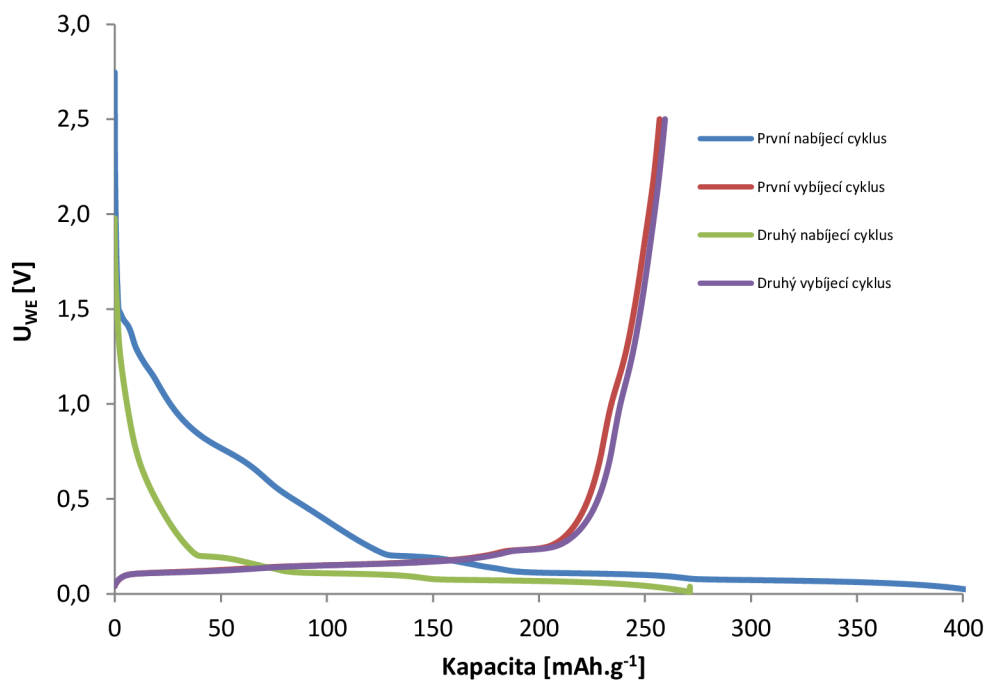
Tabulka 7 Naměření hodnoty grafitu 280H 40-800-V1 pro RC 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g^{-1}]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g^{-1}]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]
13	78,82	0,5	27	61,84	4
14	77,69	0,5	28	61,16	4
15	76,6	0,5	29	63,56	2
16	74,69	0,5	30	63,57	2
17	72,67	1	31	62,1	2
18	71,59	1	32	62,32	2
19	69,73	1	33	63,34	1
20	69,15	1	34	63,61	1
21	65,96	2	35	63,59	1
22	66,54	2	36	63,78	1
23	64,79	2	37	65,98	0,5
24	65,39	2	38	67,51	0,5
25	60,69	4	39	68,41	0,5
26	61,91	4	40	67,16	0,5



Obr. 37 Graf zaznamenaných hodnot vybíjecí kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-800-V1

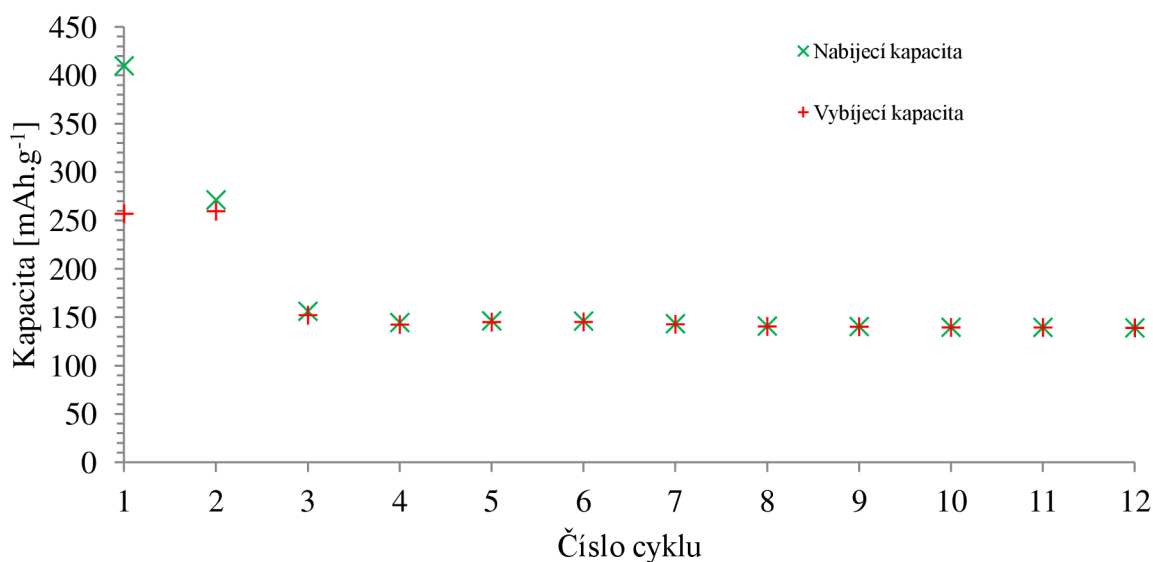
4.1.2 Přírodní grafit 280H, 40-800-V2



Obr. 38 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-800-V2

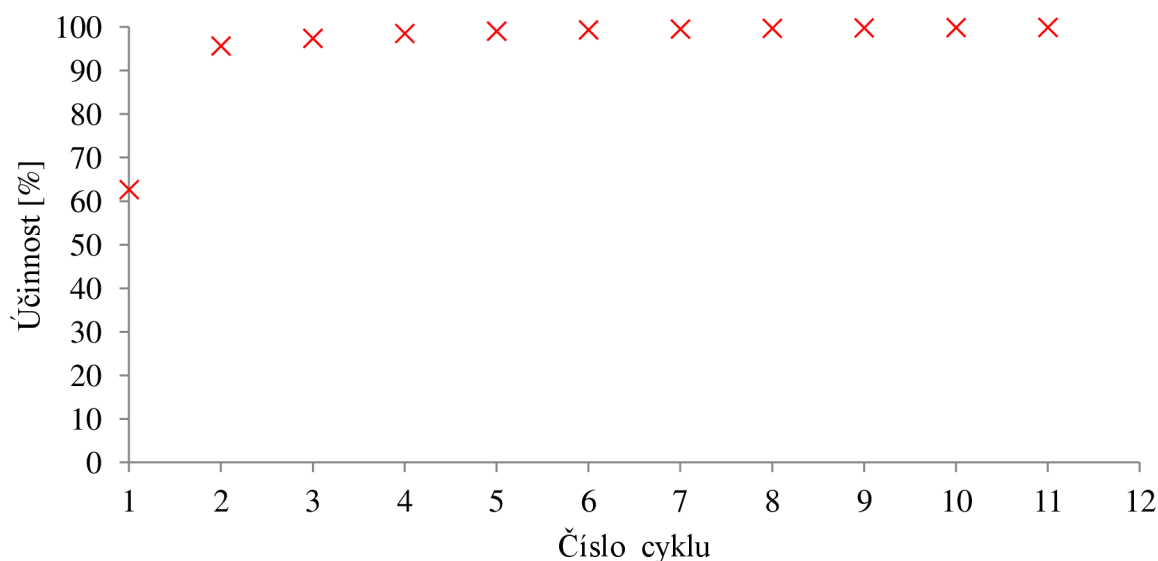
Tabulka 8 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-800-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	409,81	256,91	152,91	62,69	37,31
2	271,27	259,51	11,76	95,66	4,34
3	156,12	152,08	4,04	97,41	2,59
4	144,47	142,35	2,12	98,53	1,47
5	146,24	144,88	1,37	99,07	0,93
6	146,01	145,06	0,95	99,35	0,65
7	143,30	142,64	0,65	99,54	0,46
8	140,86	140,46	0,40	99,72	0,28
9	140,33	140,07	0,25	99,82	0,18
10	139,59	139,43	0,16	99,89	0,11
11	139,48	139,39	0,09	99,93	0,07
12	138,94	138,98	-0,04	100,03	-0,03



Obr. 39 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V2

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 40-800-V2 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 37,31 %. Během druhého formovacího cyklu došlo ke snížení hodnoty nevratné kapacity na 4,34 %. V následujících cyklech se účinnost zvyšovala, a to až do hodnoty 100,03 %, což lze vysvětlit dodatečným uvolňováním lithných iontů. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 138,98 mAh.g⁻¹.

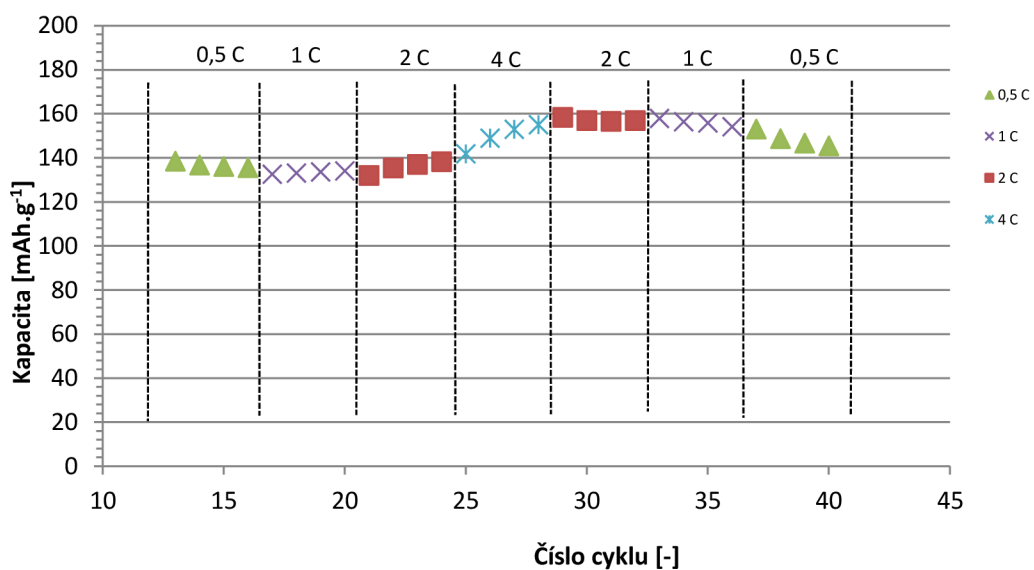


Obr. 40 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V2

Z naměřených dat v Tabulka 9 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu způsobilo nárůst vybíjecí kapacity. Nejnižší hodnoty vybíjecí kapacity bylo dosaženo v 17 cyklu, a to 132,61 mAh.g⁻¹. Nejvyšší hodnoty vratné kapacity bylo pro tuto grafitovou zápornou elektrodu dosaženo během zatěžovacího vybíjecího proudu 2 C ve 29 cyklu, a to 158,41 mAh.g⁻¹.

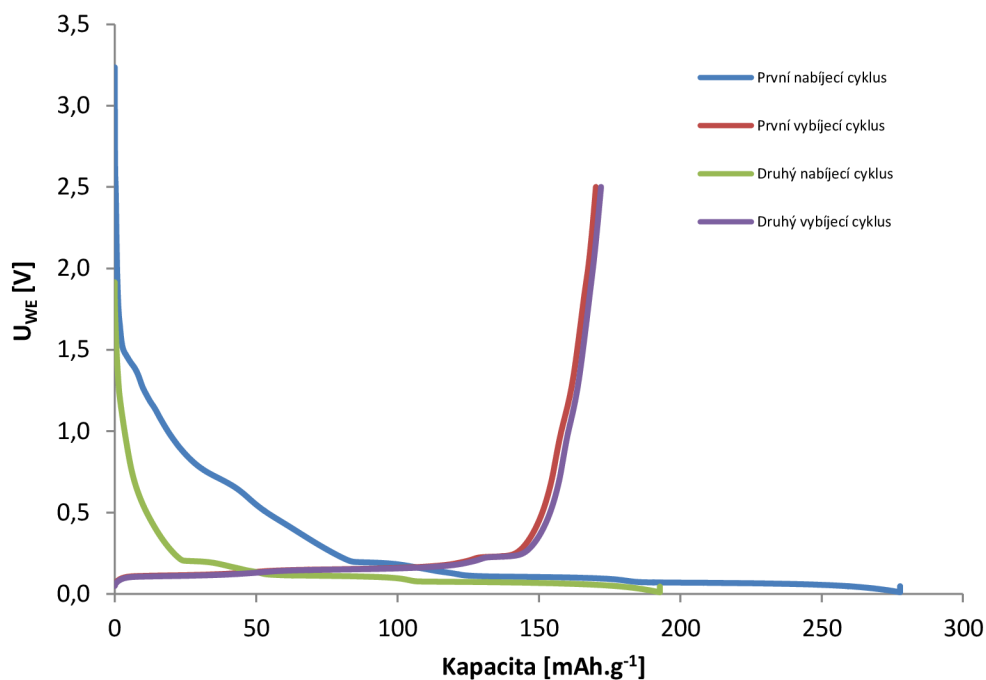
Tabulka 9 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-800-V2 pro RC 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]
13	138,54	0,5	27	152,99	4
14	136,77	0,5	28	155,07	4
15	136,14	0,5	29	158,41	2
16	135,58	0,5	30	156,95	2
17	132,61	1	31	156,59	2
18	133,15	1	32	156,96	2
19	133,64	1	33	157,92	1
20	134,11	1	34	156,42	1
21	132,06	2	35	155,88	1
22	135,43	2	36	154,16	1
23	137,03	2	37	153,11	0,5
24	138,26	2	38	148,75	0,5
25	141,87	4	39	146,74	0,5
26	148,95	4	40	145,52	0,5



Obr. 41 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-800-V2

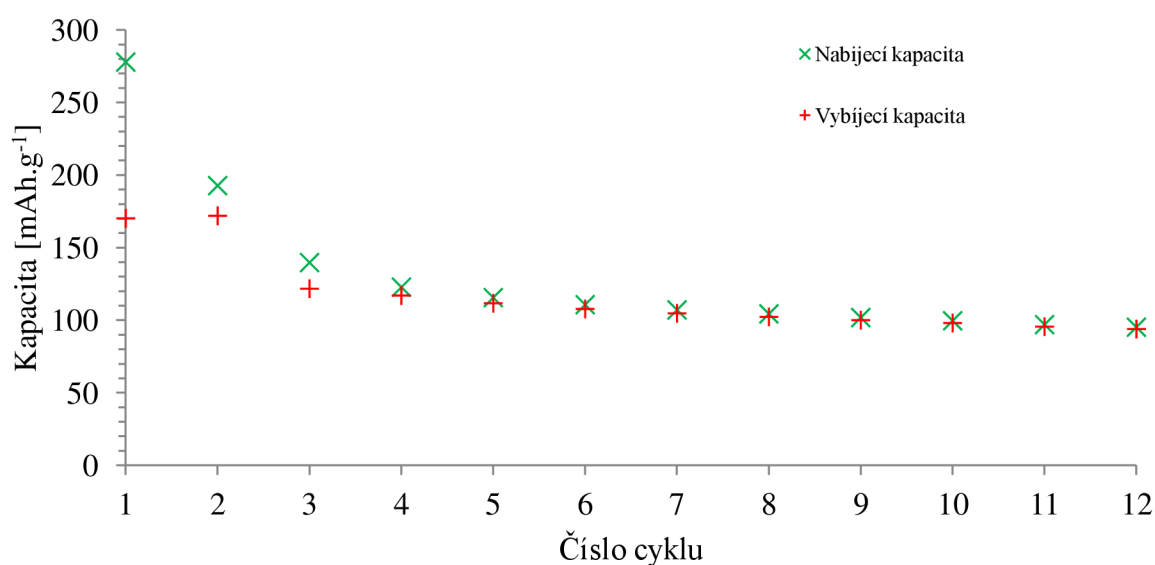
4.1.3 Přírodní grafit 280H, 40-2500-V1



Obr. 42 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-2500-V1

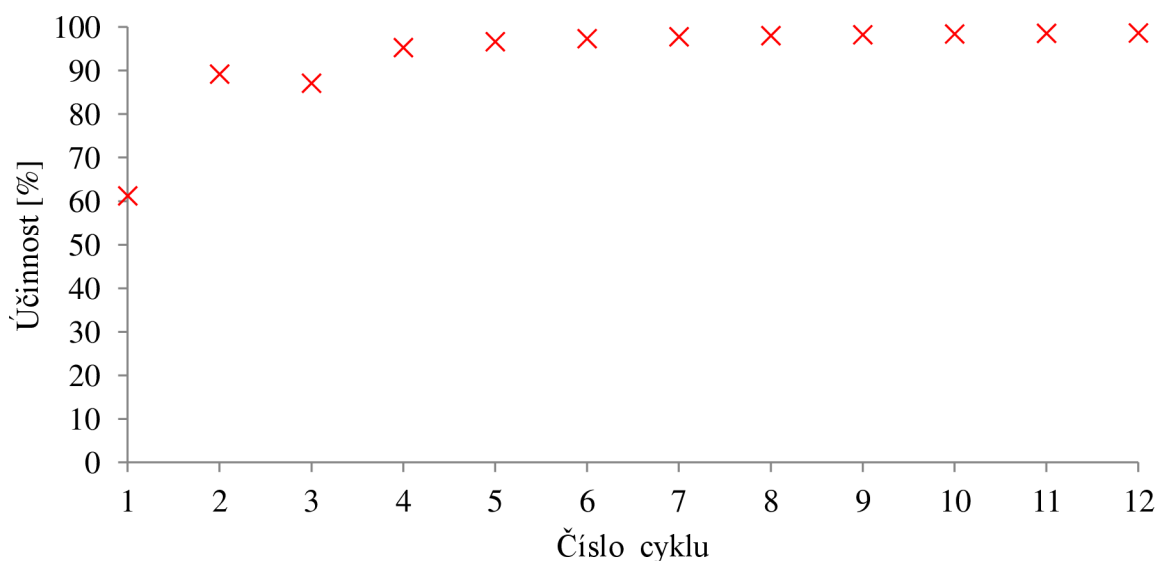
Tabulka 10 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	277,81	170,15	107,66	61,25	38,75
2	192,73	171,927	20,80	89,21	10,79
3	139,69	121,68	18,01	87,11	12,89
4	122,77	117	5,77	95,30	4,70
5	115,54	111,66	3,88	96,64	3,36
6	110,68	107,74	2,94	97,34	2,66
7	107,1	104,72	2,38	97,78	2,22
8	104,34	102,29	2,05	98,04	1,96
9	101,79	100	1,79	98,24	1,76
10	99,59	98,02	1,57	98,42	1,58
11	96,95	95,56	1,39	98,57	1,43
12	95,18	93,9	1,28	98,66	1,34



Obr. 43 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V1

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 40-2500-V1 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 38,75 %. Během druhého formovacího cyklu došlo ke snížení hodnoty nevratné kapacity na 10,79 %. V následujících cyklech účinnost rostla, a to až do hodnoty 98,66 %. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 93,9 mAh.g⁻¹.

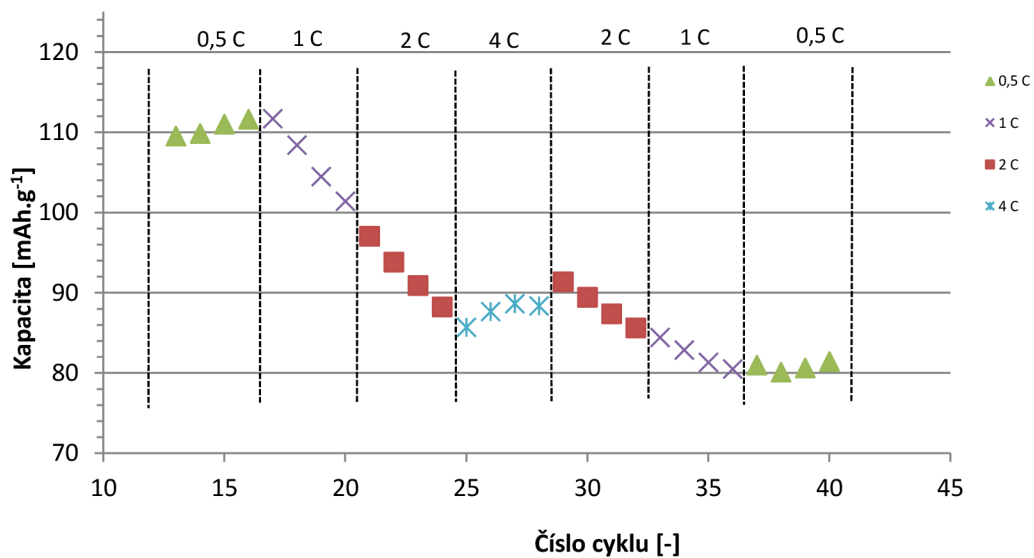


Obr. 44 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V1

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 11 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu způsobilo pokles vratné kapacity, a to až na hodnotu 80,12 mAh.g⁻¹ v 38 cyklu. Z grafu na Obr. 45 je patrné, že hodnota vratné kapacity postupně klesala, až ve 40 cyklu dosáhla vratné kapacity 81,45 mAh.g⁻¹.

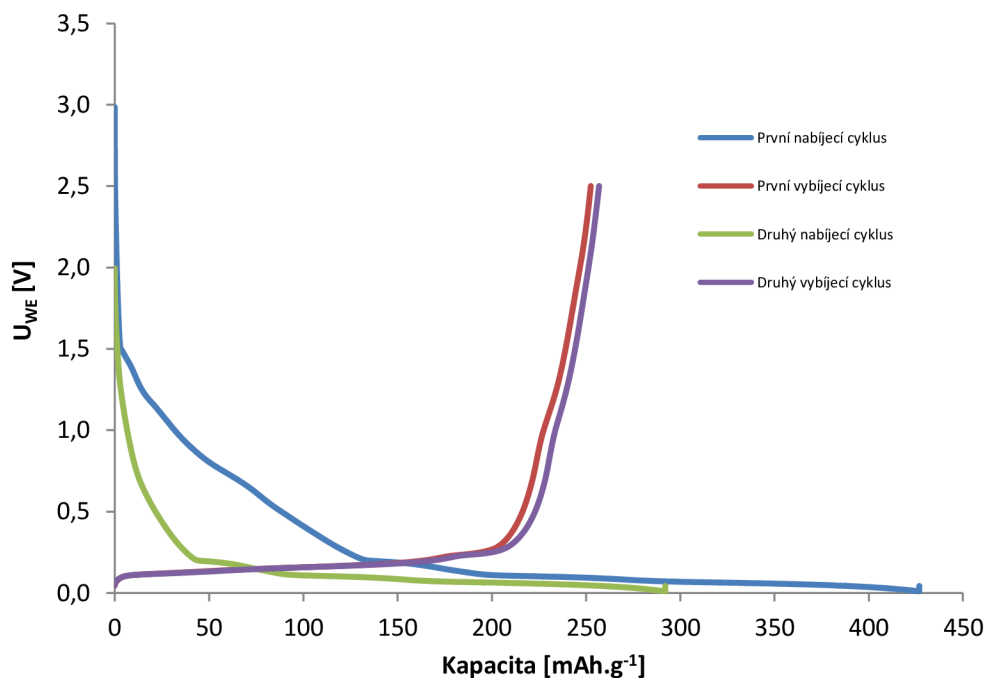
Tabulka 11 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V1 pro Rate-Capability 0,5-4C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]
13	109,54	0,5	27	88,65	4
14	109,85	0,5	28	88,37	4
15	111,01	0,5	29	91,37	2
16	111,63	0,5	30	89,45	2
17	111,70	1	31	87,39	2
18	108,40	1	32	85,64	2
19	104,48	1	33	84,44	1
20	101,41	1	34	82,88	1
21	97,05	2	35	81,34	1
22	93,83	2	36	80,51	1
23	90,92	2	37	81	0,5
24	88,25	2	38	80,12	0,5
25	85,71	4	39	80,65	0,5
26	87,67	4	40	81,45	0,5



Obr. 45 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-2500-V1

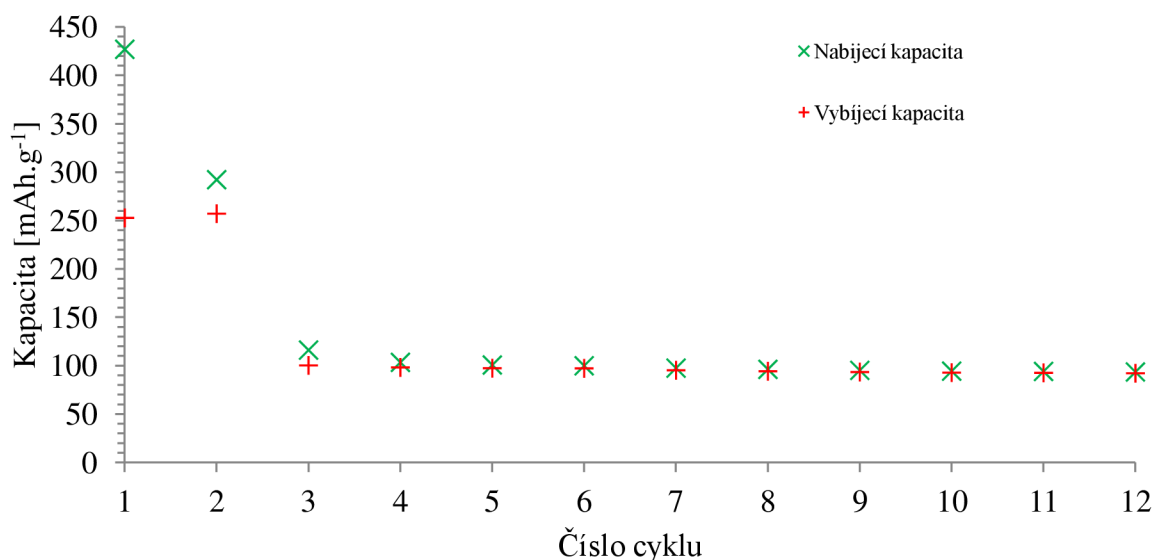
4.1.4 Přírodní grafit 280H, 40-2500-V2



Obr. 46 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-2500-V2

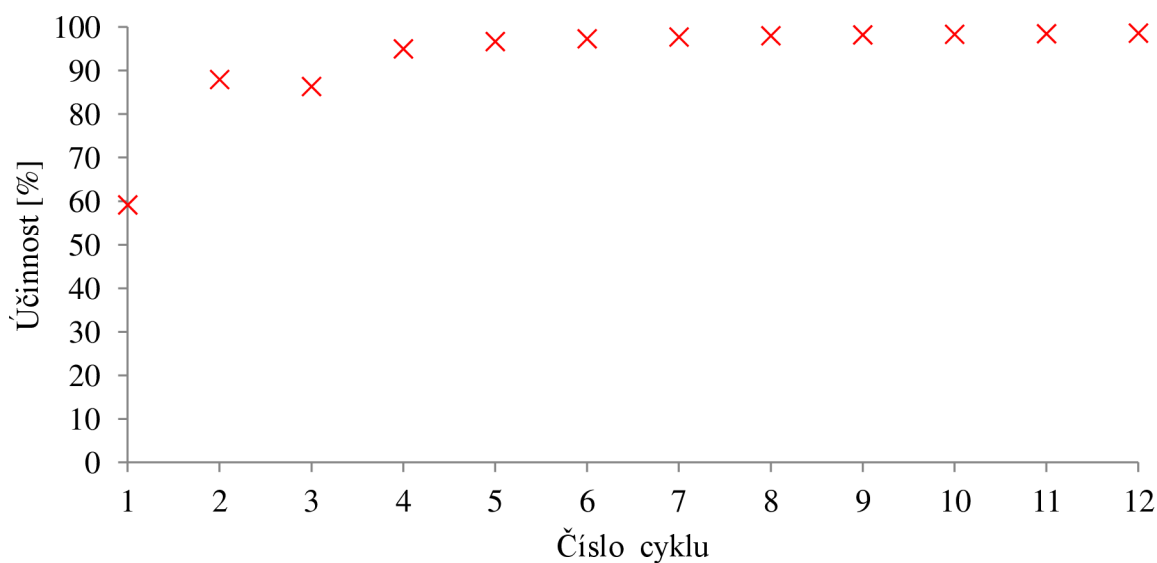
Tabulka 12 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	426,84	252,55	174,29	59,17	40,83
2	292,07	256,93	35,14	87,97	12,03
3	116,012	100,188	15,82	86,36	13,64
4	103,29	98,13	5,16	95,00	5,00
5	100,58	97,24	3,34	96,68	3,32
6	99,77	97,09	2,68	97,31	2,69
7	97,34	95,12	2,22	97,72	2,28
8	96,07	94,16	1,91	98,01	1,99
9	95,03	93,33	1,70	98,21	1,79
10	94,24	92,68	1,56	98,34	1,66
11	93,91	92,48	1,43	98,48	1,52
12	93,35	92,05	1,30	98,61	1,39



Obr. 47 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V2

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 40-2500-V2 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 40,83 %. Během druhého formovacího cyklu došlo ke snížení hodnoty nevratné kapacity na 12,03 %. V následujících cyklech účinnost rostla, a to až do hodnoty 98,61 %. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 92,05 mAh.g⁻¹.

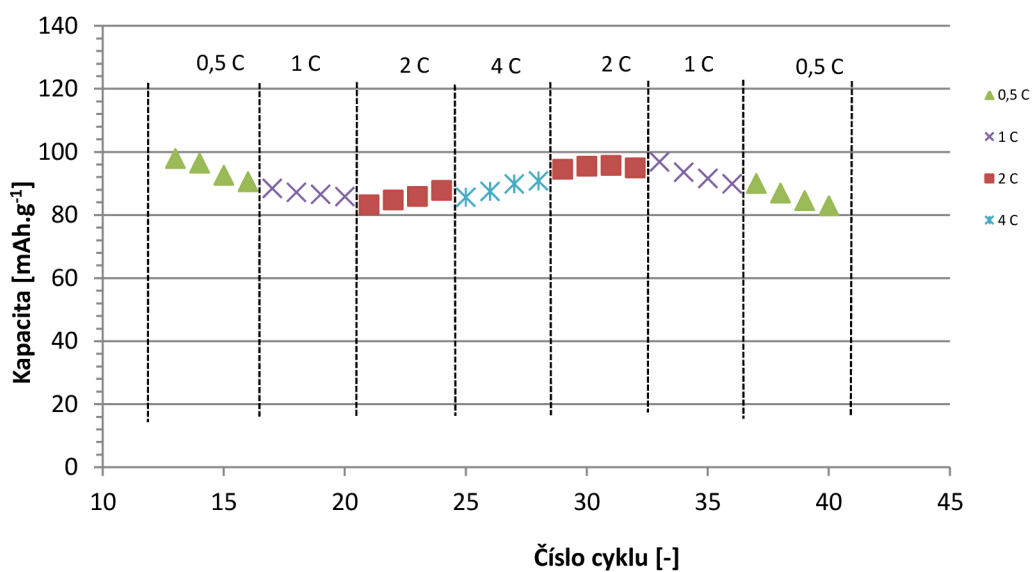


Obr. 48 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V2

Z tabulky Tabulka 13 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího proudu nezpůsobilo výraznější pokles kapacity. Nejnižší hodnota byla zaznamenána pro 40 cyklus, a to 82,94 mAh.g⁻¹.

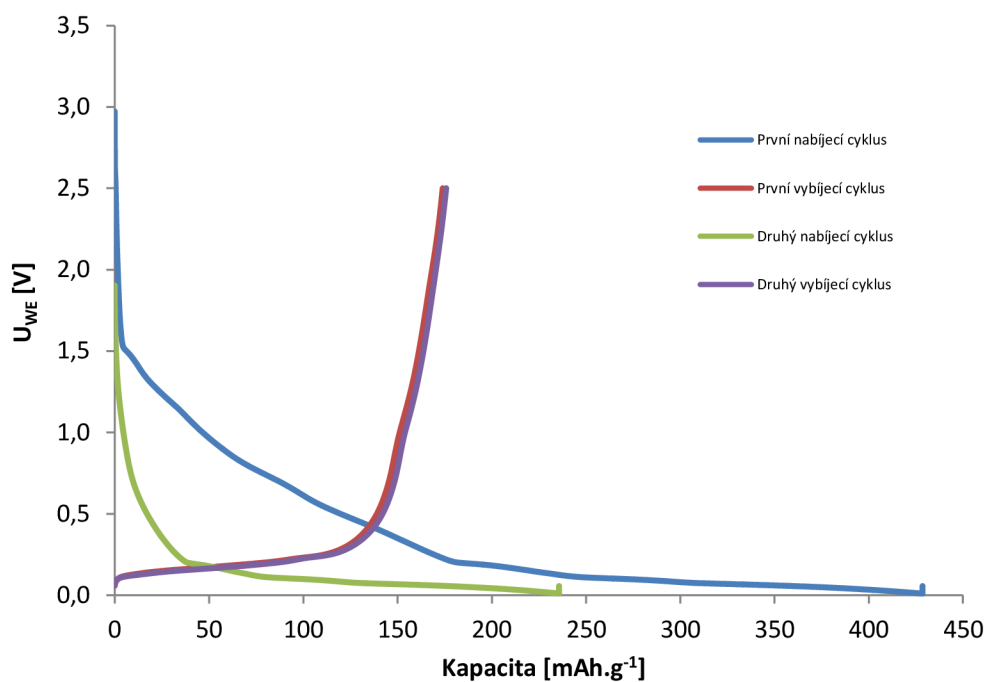
Tabulka 13 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V2 pro Rate-Capability 0,5-4C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]
13	97,95	0,5	27	89,91	4
14	96,49	0,5	28	90,85	4
15	92,65	0,5	29	94,55	2
16	90,61	0,5	30	95,52	2
17	88,49	1	31	95,76	2
18	87,25	1	32	94,99	2
19	86,6	1	33	96,9	1
20	85,89	1	34	93,62	1
21	83,29	2	35	91,64	1
22	84,79	2	36	89,95	1
23	85,95	2	37	90,05	0,5
24	87,84	2	38	87	0,5
25	85,68	4	39	84,6	0,5
26	87,52	4	40	82,94	0,5



Obr. 49 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-2500-V2

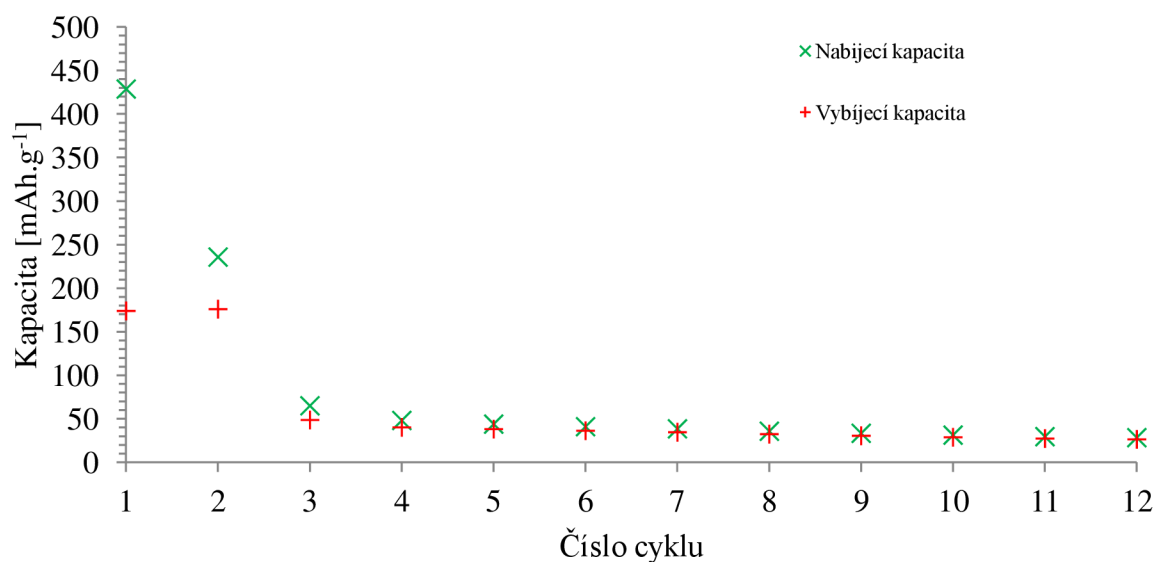
4.1.5 Přírodní grafit 280H, 40-5000-V1



Obr. 50 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-5000-V1

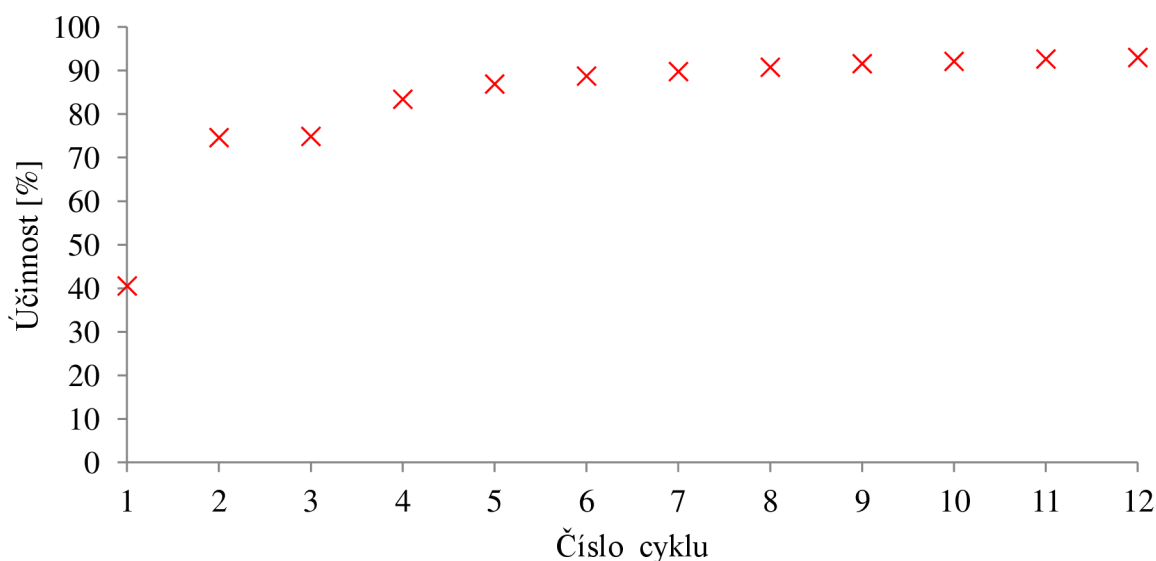
Tabulka 14 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	428,62	173,84	254,78	40,56	59,44
2	235,66	175,85	59,81	74,62	25,38
3	64,963	48,65	16,31	74,89	25,11
4	48,1	40,13	7,97	83,43	16,57
5	43,9	38,16	5,74	86,92	13,08
6	40,93	36,33	4,60	88,76	11,24
7	38,48	34,55	3,93	89,79	10,21
8	35,69	32,4	3,29	90,78	9,22
9	33,35	30,55	2,80	91,60	8,40
10	31,27	28,81	2,46	92,13	7,87
11	29,49	27,33	2,16	92,68	7,32
12	28,36	26,38	1,98	93,02	6,98



Obr. 51 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V1

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 40-5000-V1 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 59,44 %. Během druhého formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita hodnoty 25,38 %, a v následujících cyklech postupně klesala až k hodnotě 6,98 % pro dvanáctý cyklus. Pro tento cyklus dosáhla účinnost 93,02 %, ale vybíjecí kapacita dosáhla hodnoty pouze 26,38 mAh.g⁻¹.

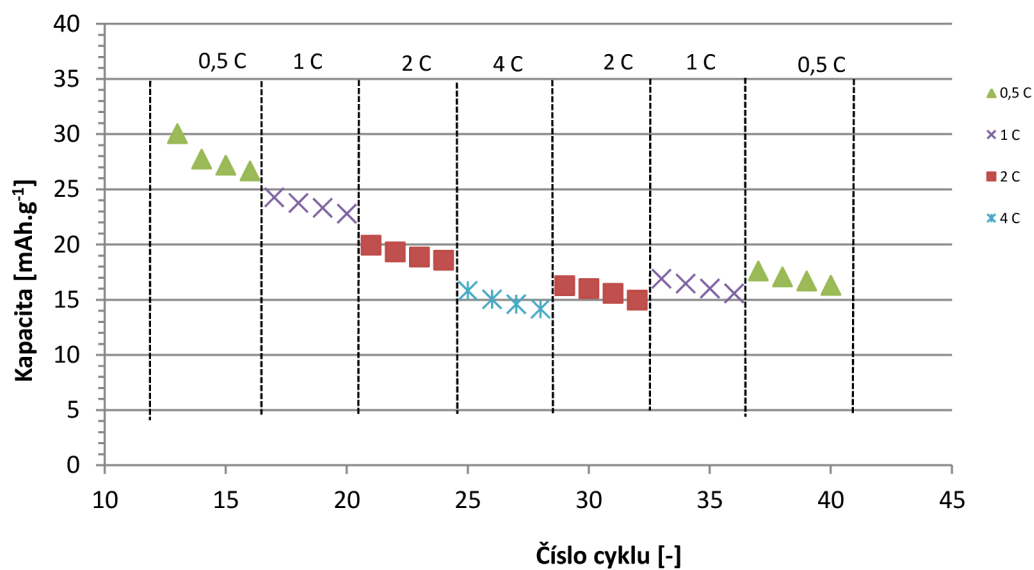


Obr. 52 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V1

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 15 je patrné, že snížení vybíjecího proudu na hodnotu 0,5 C zvýšilo vratnou kapacitu, ale s postupným zvýšením až k hodnotě vybíjecího proudu 4 C hodnota vratné kapacity klesala. Nejnižší hodnota vratné kapacity byla změřena ve 28 cyklu, a to 14,19 mAh.g⁻¹.

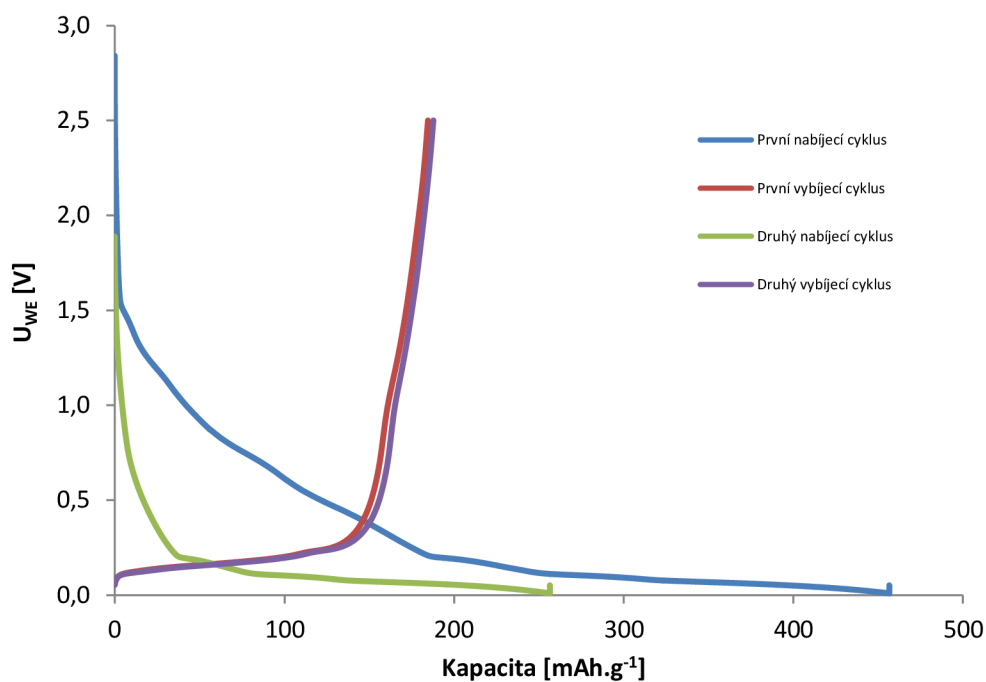
Tabulka 15 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]
13	30,06	0,5	27	14,61	4
14	27,75	0,5	28	14,19	4
15	27,2	0,5	29	16,29	2
16	26,68	0,5	30	16,03	2
17	24,29	1	31	15,59	2
18	23,78	1	32	14,98	2
19	23,34	1	33	16,92	1
20	22,81	1	34	16,48	1
21	19,95	2	35	16,03	1
22	19,34	2	36	15,59	1
23	18,88	2	37	17,62	0,5
24	18,59	2	38	17,08	0,5
25	15,83	4	39	16,71	0,5
26	15,05	4	40	16,32	0,5



Obr. 53 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-5000-V1

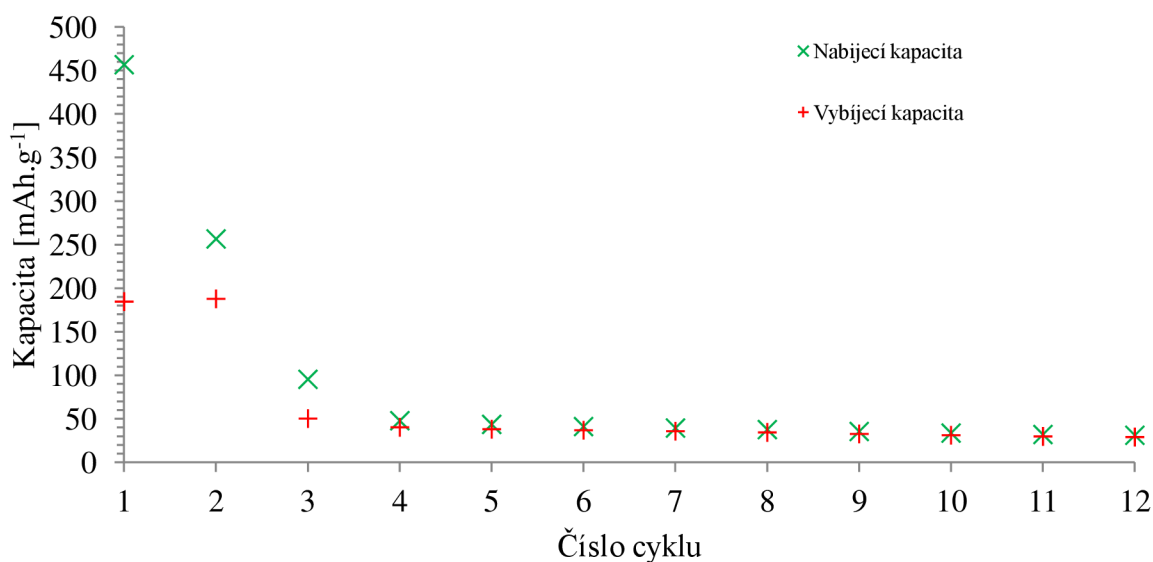
4.1.6 Přírodní grafit 280H, 40-5000-V2



Obr. 54 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-5000-V2

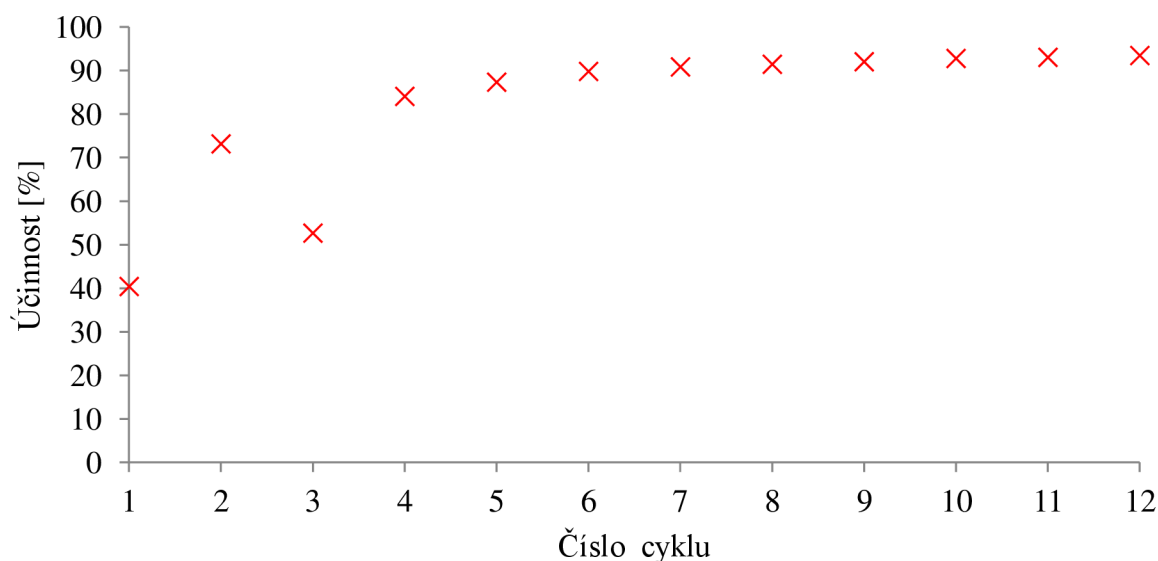
Tabulka 16 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	456,56	184,58	271,98	40,43	59,57
2	256,52	187,73	68,79	73,18	26,82
3	95,34	50,23	45,11	52,69	47,31
4	47,84	40,23	7,61	84,09	15,91
5	43,56	38,05	5,51	87,35	12,65
6	41,06	36,88	4,18	89,82	10,18
7	39,37	35,77	3,60	90,86	9,14
8	37,62	34,41	3,21	91,47	8,53
9	35,44	32,62	2,82	92,04	7,96
10	33,61	31,19	2,42	92,80	7,20
11	31,98	29,76	2,22	93,06	6,94
12	31,09	29,06	2,03	93,47	6,53



Obr. 55 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V2

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 40-5000-V2 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 59,57 %, což je téměř totožná hodnota jako u 40-5000-V1. Během druhého formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita hodnoty 26,82 % a v následujících cyklech postupně klesala až k hodnotě 6,53 % pro dvanáctý cyklus. Pro tento cyklus dosáhla účinnost 93,47 %, vybíjecí kapacita dosáhla hodnoty 29,06 mAh.g⁻¹.

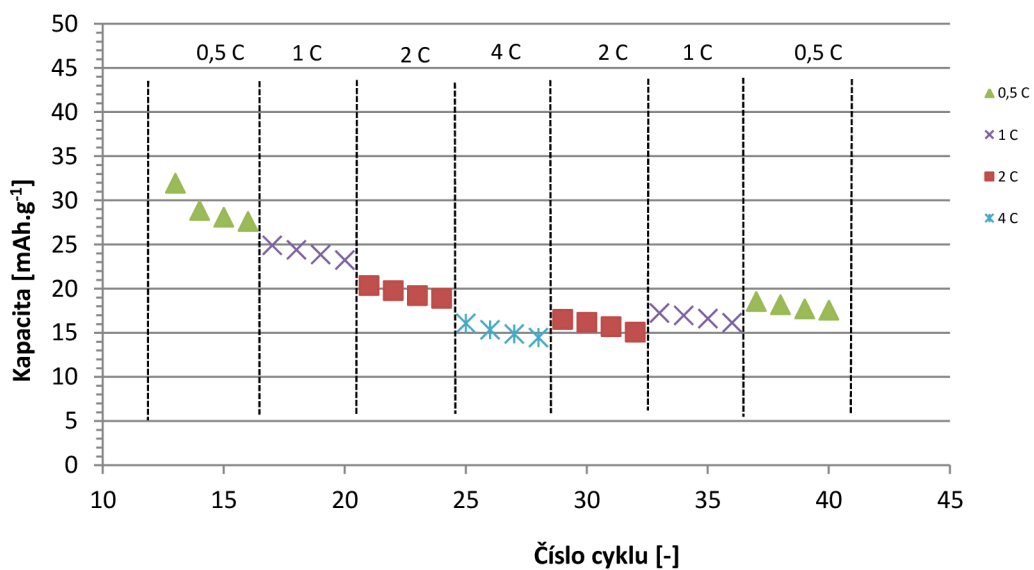


Obr. 56 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V2

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 17 je patrné, že postupné zvyšování vybíjecího proudu až na hodnotu 4 C hodnota vratné kapacity klesala. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo dosaženo ve 28 cyklu, a to 14,48 mAh.g⁻¹.

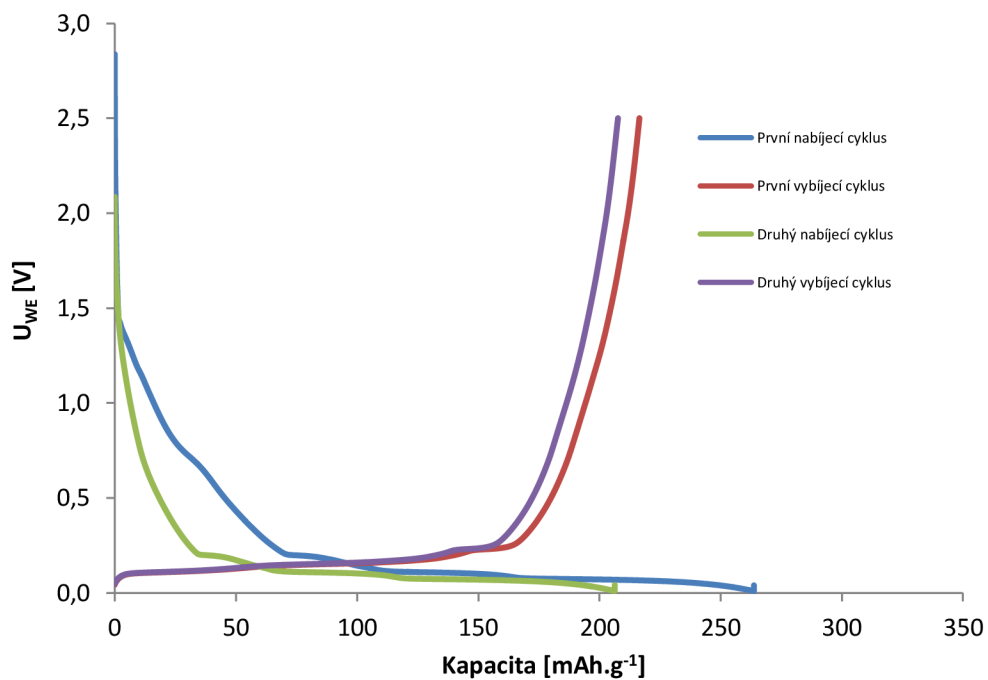
Tabulka 17 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V2 pro Rate-Capability 0,5-4C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]
13	31,96	0,5	27	14,89	4
14	28,87	0,5	28	14,48	4
15	28,11	0,5	29	16,54	2
16	27,63	0,5	30	16,21	2
17	24,93	1	31	15,71	2
18	24,42	1	32	15,09	2
19	23,88	1	33	17,26	1
20	23,26	1	34	16,99	1
21	20,37	2	35	16,63	1
22	19,8	2	36	16,16	1
23	19,24	2	37	18,56	0,5
24	18,92	2	38	18,2	0,5
25	16,1	4	39	17,73	0,5
26	15,36	4	40	17,58	0,5



Obr. 57 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-5000-V2

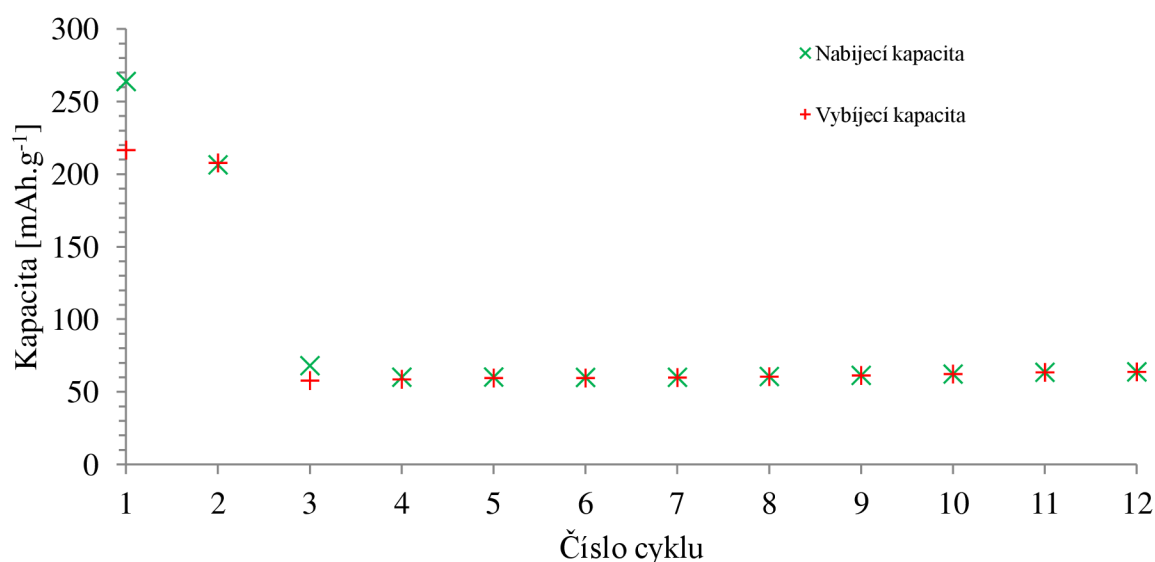
4.1.7 Přírodní grafit 280H, 150-800-V1



Obr. 58 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-800-V1

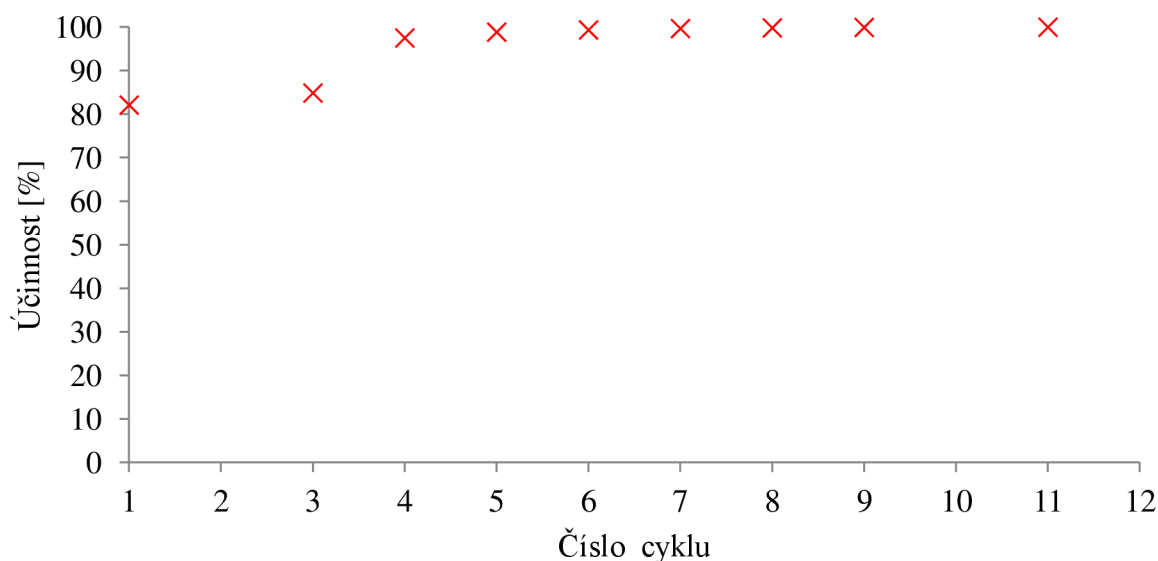
Tabulka 18 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	263,7	216,48	47,22	82,09	17,91
2	206,34	207,62	-1,28	100,62	-0,62
3	67,96	57,67	10,29	84,86	15,14
4	60,02	58,52	1,50	97,50	2,50
5	60,12	59,42	0,70	98,84	1,16
6	59,86	59,46	0,40	99,33	0,67
7	59,96	59,76	0,20	99,67	0,33
8	60,49	60,38	0,11	99,82	0,18
9	61,26	61,21	0,05	99,92	0,08
10	62,18	62,19	-0,01	100,02	-0,02
11	63,39	63,38	0,01	99,98	0,02
12	63,69	63,7	-0,01	100,02	-0,02



Obr. 59 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V1

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 150-800-V1 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 17,91 %. Během druhého formovacího cyklu byla změřena nevratná kapacita -0,62 %, což lze vysvětlit dodatečným uvolňováním lithných iontů, čímž byla účinnost 100,62 %. Tato skutečnost se opakovala i v 10, 11 a 12 cyklu. V dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 63,7 mAh.g⁻¹.

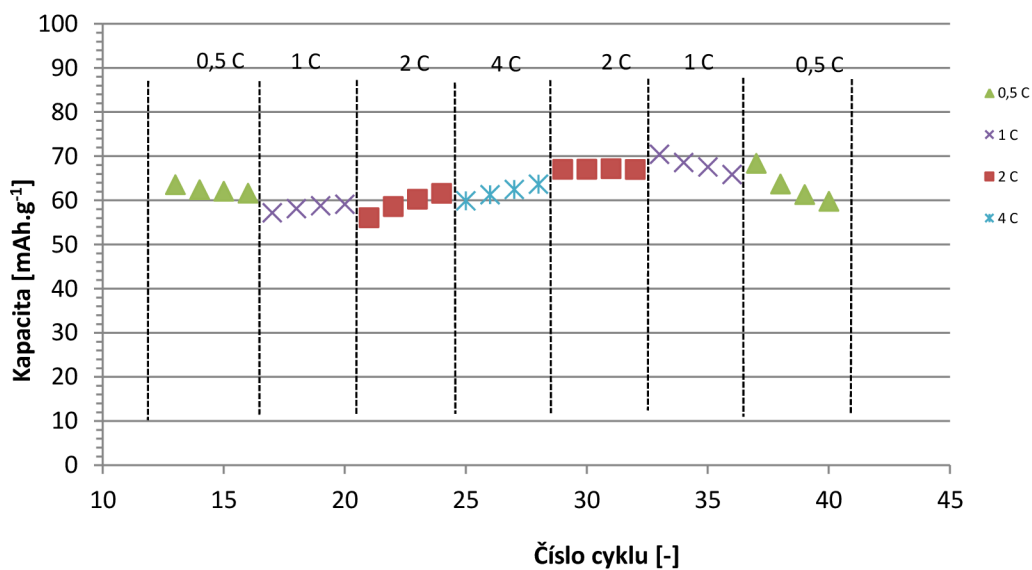


Obr. 60 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V1

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 19 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu nezpůsobilo výraznější pokles kapacity. Nejnižší hodnota vratné kapacity byla zaznamenána ve 21 cyklu, a to 56,1 mAh.g⁻¹.

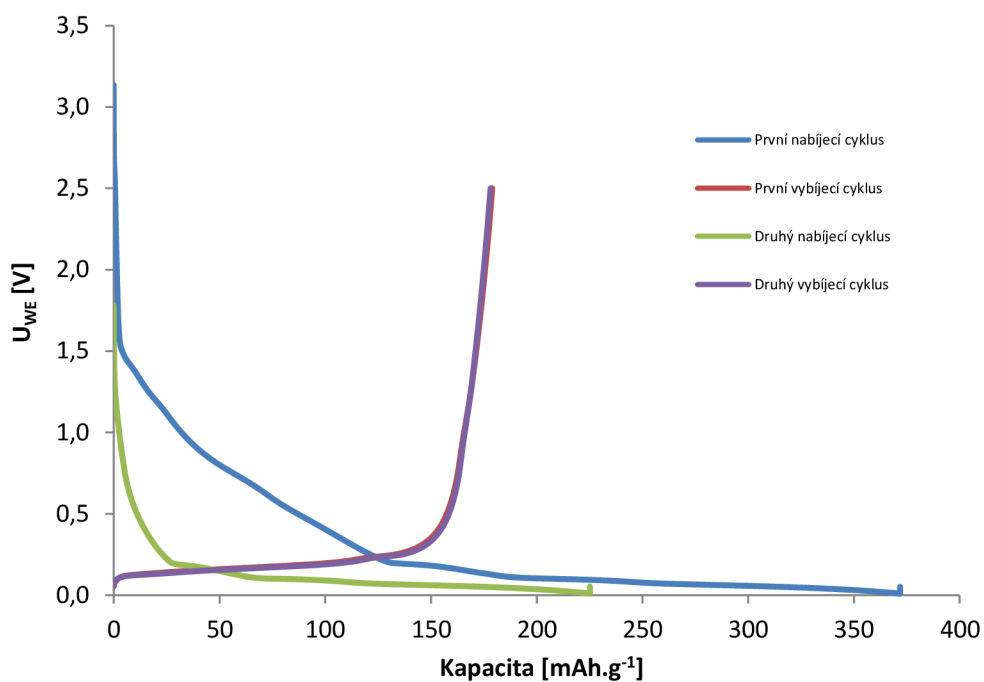
Tabulka 19 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud
13	63,59	0,5	27	62,51	4
14	62,45	0,5	28	63,7	4
15	62,1	0,5	29	67,06	2
16	61,66	0,5	30	67,09	2
17	57,23	1	31	67,22	2
18	58,16	1	32	67,04	2
19	58,82	1	33	70,48	1
20	59,16	1	34	68,61	1
21	56,1	2	35	67,61	1
22	58,64	2	36	65,89	1
23	60,3	2	37	68,43	0,5
24	61,62	2	38	63,75	0,5
25	59,94	4	39	61,35	0,5
26	61,32	4	40	59,81	0,5



Obr. 61 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-800-V1

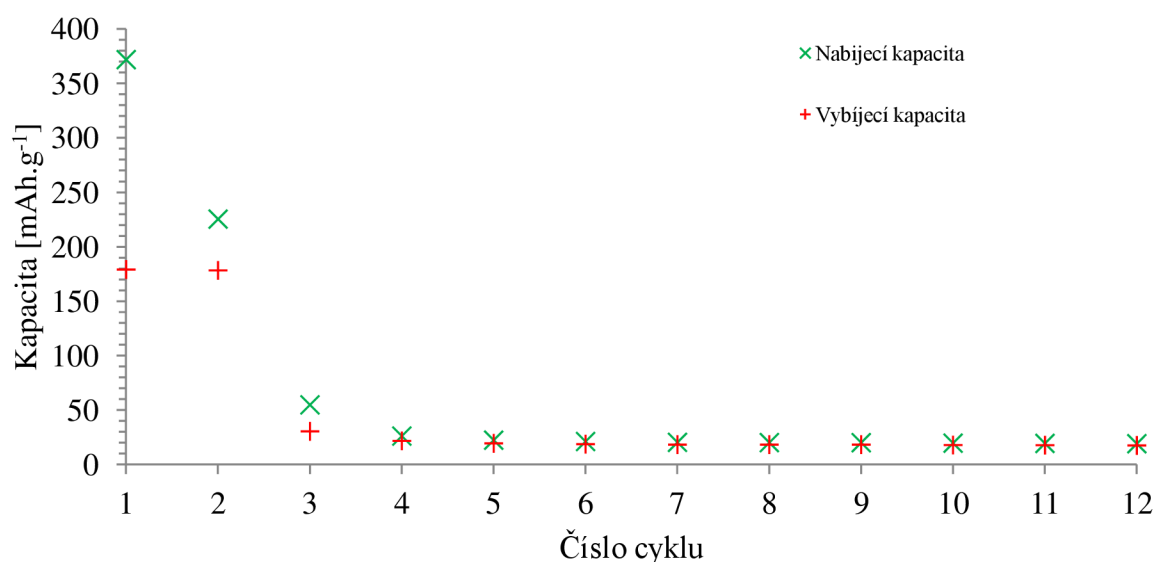
4.1.8 Přírodní grafit 280H, 150-800-V2



Obr. 62 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-800-V2

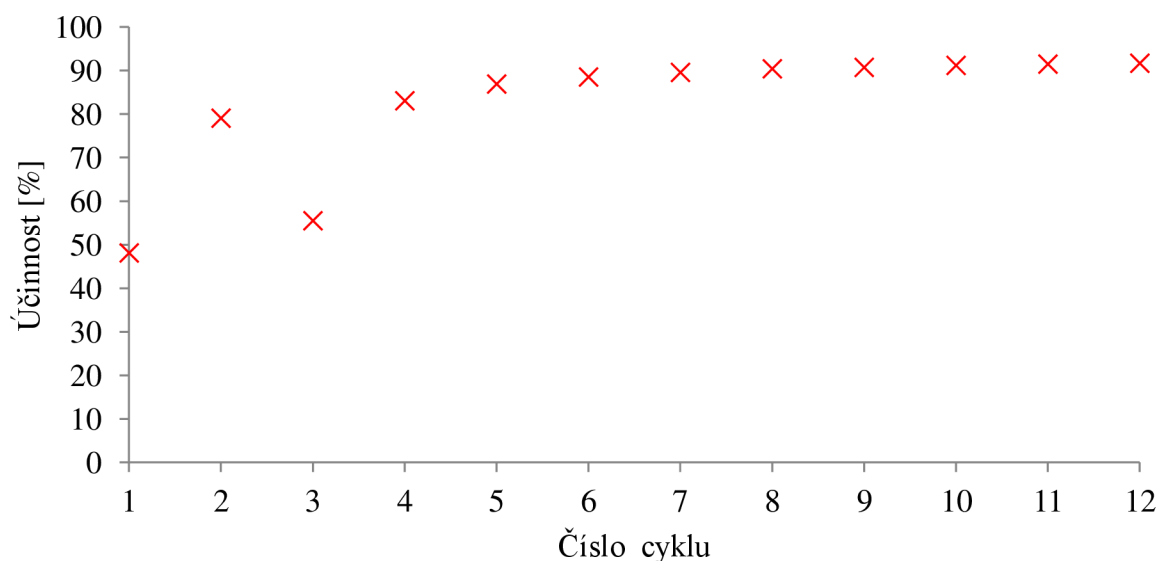
Tabulka 20 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	371,754	178,966	192,79	48,14	51,86
2	225,25	178,132	47,12	79,08	20,92
3	54,62	30,333	24,29	55,53	44,47
4	25,95	21,56	4,39	83,08	16,92
5	22,18	19,28	2,90	86,93	13,07
6	20,95	18,55	2,40	88,54	11,46
7	20,18	18,08	2,10	89,59	10,41
8	19,95	18,04	1,91	90,43	9,57
9	19,89	18,05	1,84	90,75	9,25
10	19,45	17,74	1,71	91,21	8,79
11	19,19	17,56	1,63	91,51	8,49
12	18,93	17,36	1,57	91,71	8,29



Obr. 63 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V2

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 150-800-V2 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 51,86 %. Během druhého formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita hodnoty 20,92 %, a v následujících cyklech postupně klesala až k hodnotě 8,29 % pro dvanáctý cyklus. Pro tento cyklus dosáhla účinnost 93,02 % a vybíjecí kapacita dosáhla hodnoty 17,36 mAh.g⁻¹.

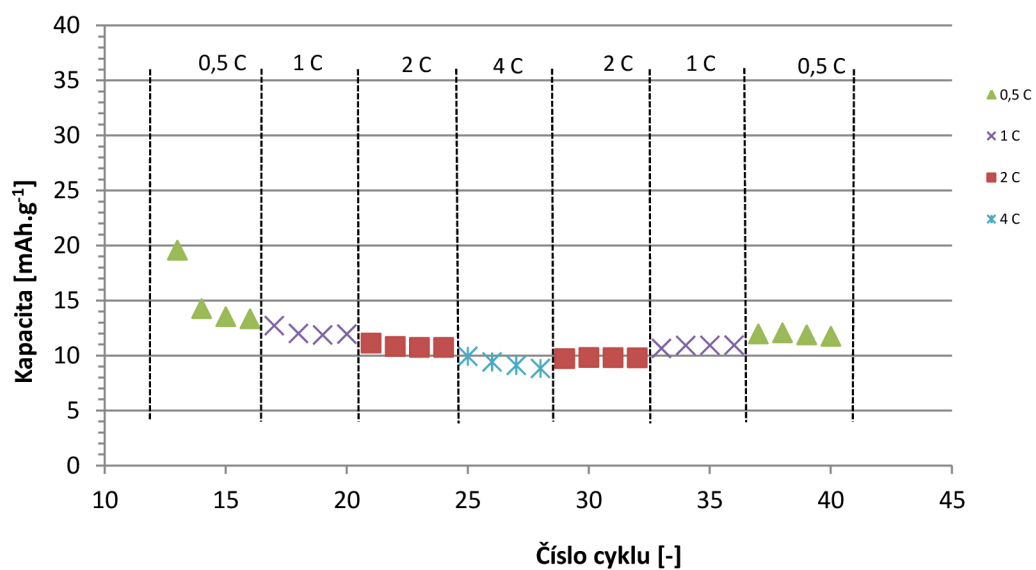


Obr. 64 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V2

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 21 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu způsobilo výraznější pokles kapacity. Nejnižší hodnota vybíjecí kapacity byla zaznamenána ve 28 cyklu, a to 8,84 mAh.g⁻¹.

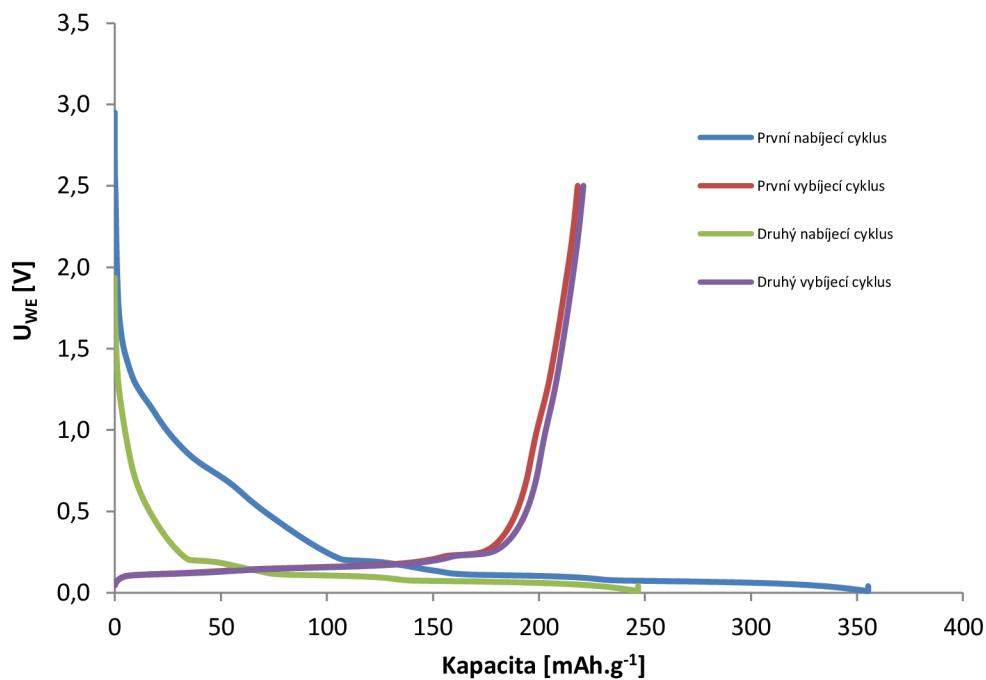
Tabulka 21 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V2 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud
13	19,59	0,5	27	9,12	4
14	14,28	0,5	28	8,84	4
15	13,54	0,5	29	9,73	2
16	13,35	0,5	30	9,83	2
17	12,73	1	31	9,82	2
18	12,02	1	32	9,81	2
19	11,88	1	33	10,66	1
20	11,96	1	34	10,93	1
21	11,15	2	35	10,94	1
22	10,84	2	36	10,96	1
23	10,75	2	37	11,98	0,5
24	10,75	2	38	12,07	0,5
25	9,94	4	39	11,89	0,5
26	9,43	4	40	11,76	0,5



Obr. 65 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-800-V2

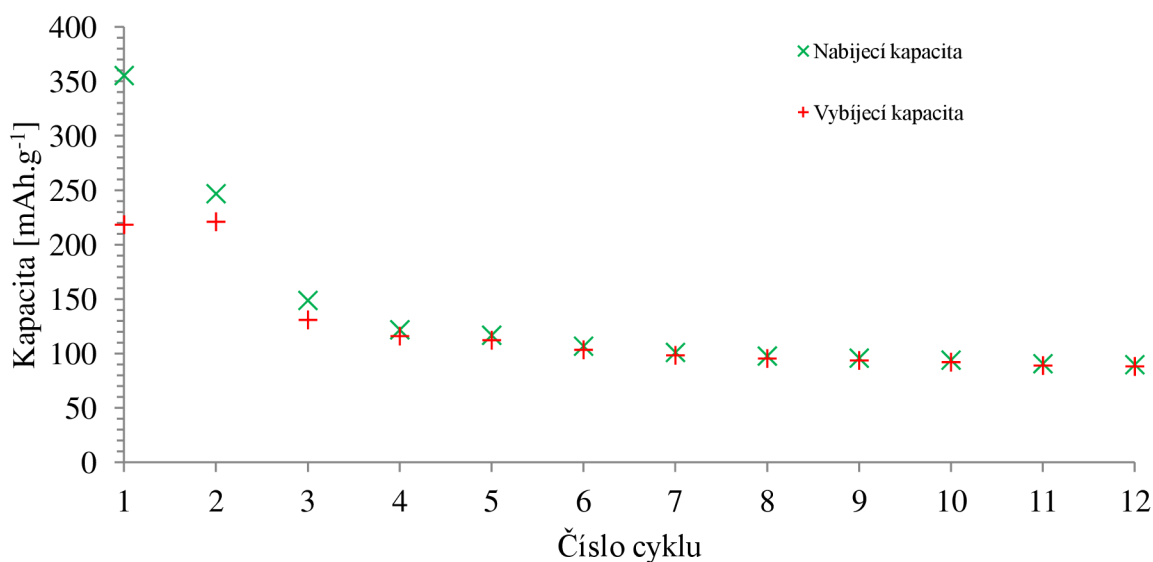
4.1.9 Přírodní grafit 280H, 150-2500-V1



Obr. 66 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-2500-V1

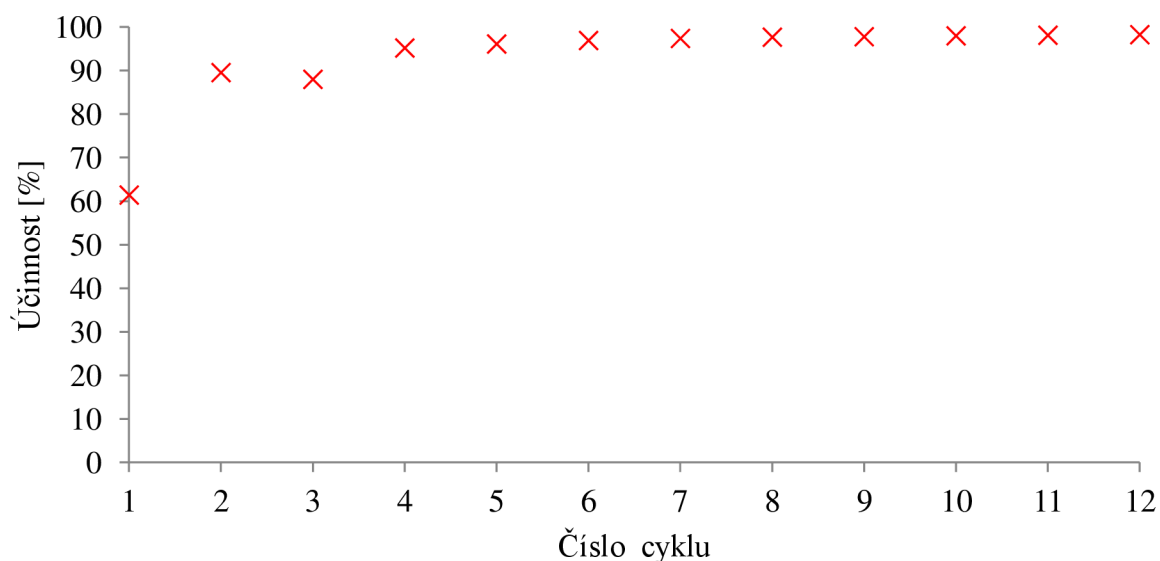
Tabulka 22 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	355,30	218,26	137,04	61,43	38,57
2	246,76	220,99	25,77	89,56	10,44
3	148,72	130,88	17,84	88,01	11,99
4	121,77	115,92	5,85	95,20	4,80
5	116,76	112,22	4,53	96,12	3,88
6	106,69	103,41	3,28	96,93	3,07
7	100,95	98,31	2,64	97,39	2,61
8	97,63	95,37	2,26	97,68	2,32
9	95,74	93,62	2,11	97,79	2,21
10	93,90	92,02	1,88	98,00	2,00
11	90,60	88,91	1,69	98,13	1,87
12	89,69	88,13	1,56	98,26	1,74



Obr. 67 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V1

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H-150-2500-V1 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 38,57 %. Během druhého formovacího cyklu došlo ke snížení hodnoty nevratné kapacity na 10,44 %. V následujících cyklech účinnost rostla, a to až do hodnoty 98,26 %. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 88,13 mAh.g⁻¹.

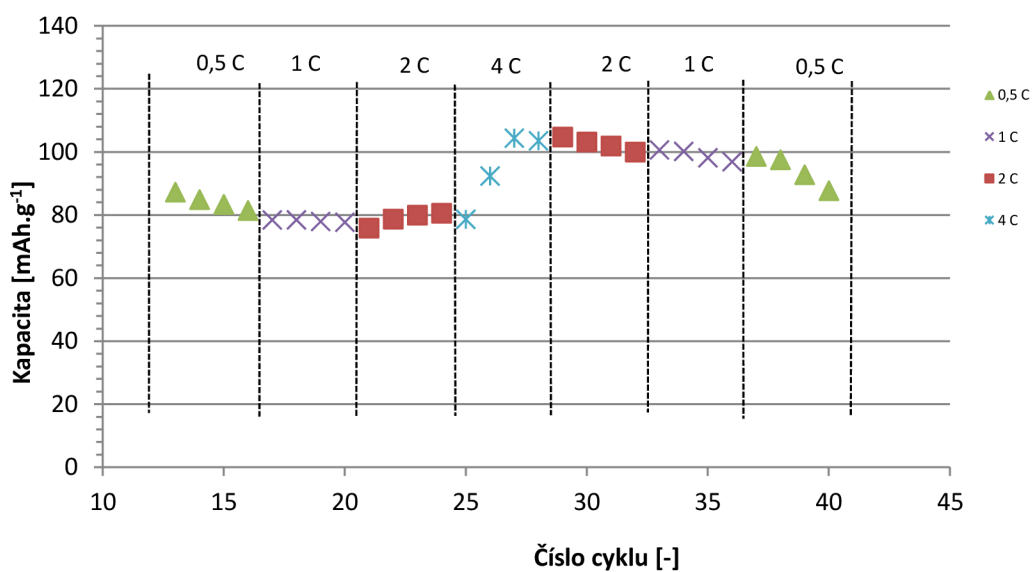


Obr. 68 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V1

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 23 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu způsobilo nárůst vratné kapacity. Nejnižší hodnota vratné kapacity byla zaznamenána ve 21 cyklu, a to 75,87 mAh.g⁻¹. Nejvyšší vratné kapacity bylo dosaženo ve 29 cyklu, a to hodnotou 104,75 mAh.g⁻¹.

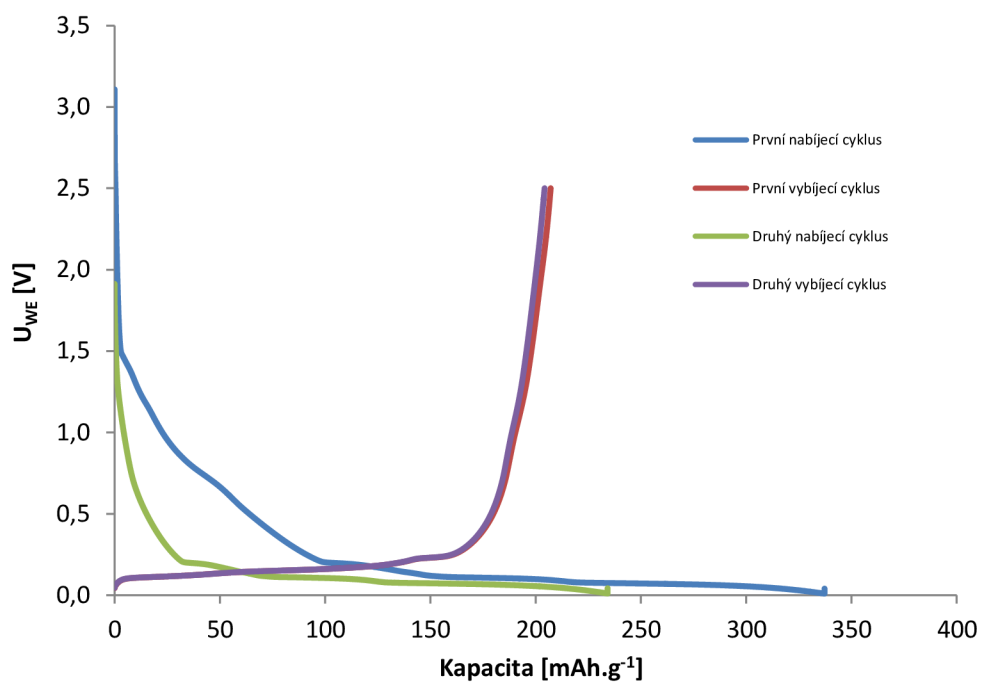
Tabulka 23 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]
13	87,28	0,5	27	104,42	4
14	84,92	0,5	28	103,58	4
15	83,40	0,5	29	104,75	2
16	81,48	0,5	30	103,17	2
17	78,47	1	31	101,93	2
18	78,50	1	32	100,01	2
19	77,99	1	33	100,68	1
20	77,74	1	34	100,22	1
21	75,87	2	35	98,19	1
22	78,74	2	36	96,94	1
23	79,98	2	37	98,61	0,5
24	80,58	2	38	97,57	0,5
25	78,67	4	39	92,82	0,5
26	92,40	4	40	87,75	0,5



Obr. 69 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-2500-V1

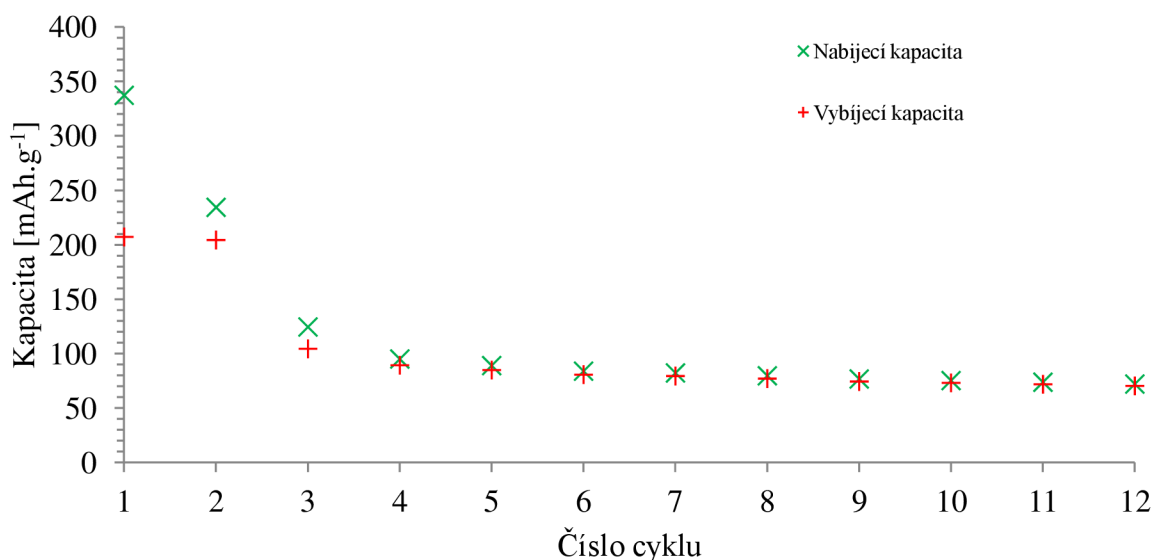
4.1.10 Přírodní grafit 280H, 150-2500-V2



Obr. 70 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-2500-V2

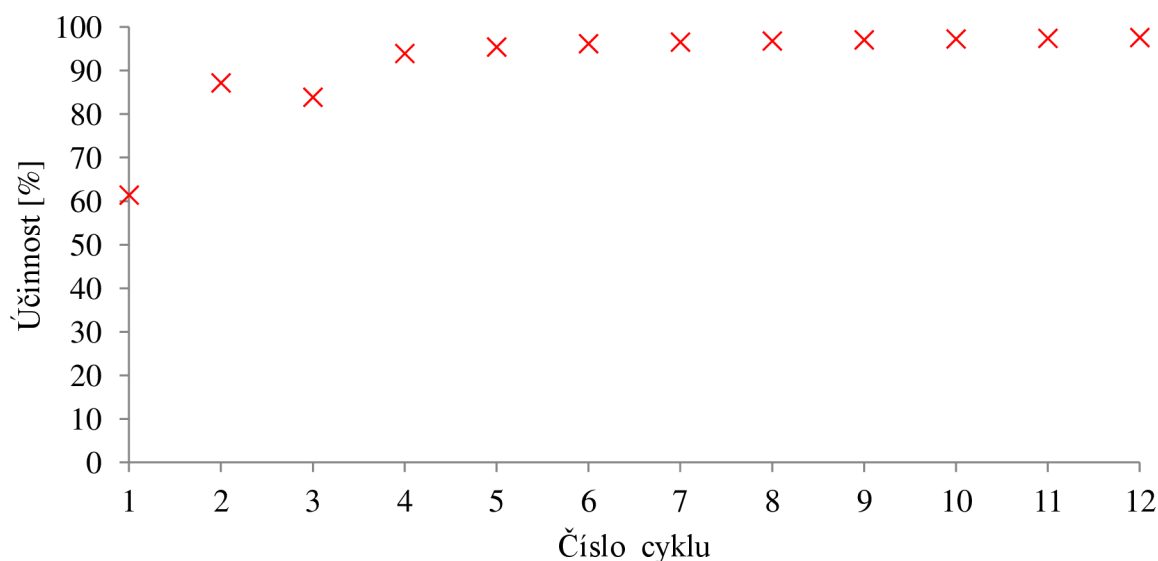
Tabulka 24 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	337,13	207,06	130,07	61,42	38,58
2	234,21	204,18	30,03	87,18	12,82
3	124,32	104,29	20,03	83,89	16,11
4	94,89	89,14	5,75	93,94	6,06
5	88,86	84,79	4,07	95,42	4,58
6	83,73	80,54	3,19	96,19	3,81
7	82,09	79,26	2,83	96,55	3,45
8	79,47	76,93	2,54	96,80	3,20
9	76,54	74,29	2,25	97,06	2,94
10	75,06	73,01	2,05	97,27	2,73
11	73,57	71,67	1,90	97,42	2,58
12	71,91	70,19	1,72	97,61	2,39



Obr. 71 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V2

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H-150-2500-V2 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 38,58 %. Během druhého formovacího cyklu došlo ke snížení hodnoty nevratné kapacity na 12,82 %. V následujících cyklech účinnost rostla, a to až do hodnoty 97,61 %. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 70,19 mAh.g⁻¹.

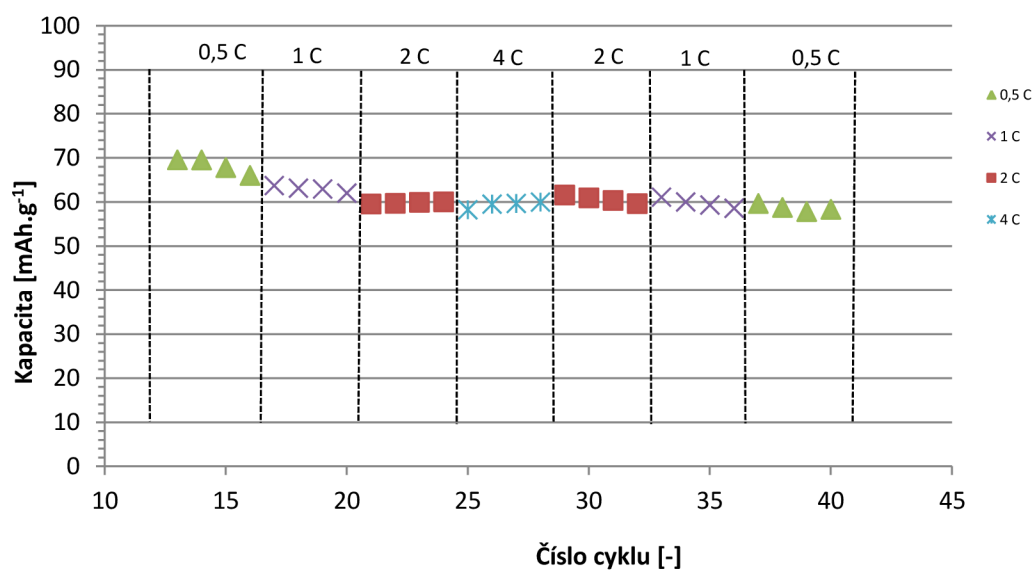


Obr. 72 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V2

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 25 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu nezpůsobilo výraznější pokles kapacity. Nejnižší hodnota kapacity byla zaznamenána ve 39 cyklu, a to 57,84 mAh.g⁻¹. Nejvyšší vratné kapacity bylo dosaženo ve 13 cyklu, a to hodnotou 69,58 mAh.g⁻¹.

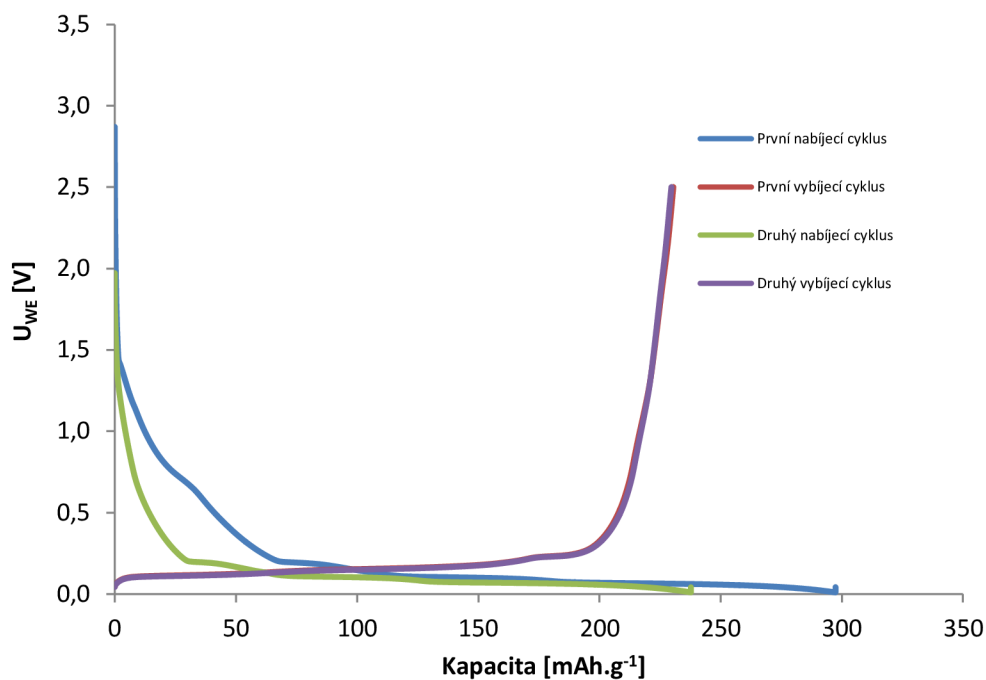
Tabulka 25 Naměření hodnoty grafitu 280H 150-2500-V2 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací vybíjecí proud [C]
13	69,58	0,5	27	59,68	4
14	69,56	0,5	28	59,99	4
15	67,83	0,5	29	61,61	2
16	66,03	0,5	30	60,96	2
17	63,74	1	31	60,36	2
18	63,15	1	32	59,64	2
19	62,96	1	33	61,11	1
20	62,04	1	34	60,02	1
21	59,55	2	35	59,33	1
22	59,7	2	36	58,59	1
23	59,94	2	37	59,67	0,5
24	60,04	2	38	58,78	0,5
25	58,25	4	39	57,84	0,5
26	59,52	4	40	58,35	0,5



Obr. 73 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-2500-V2

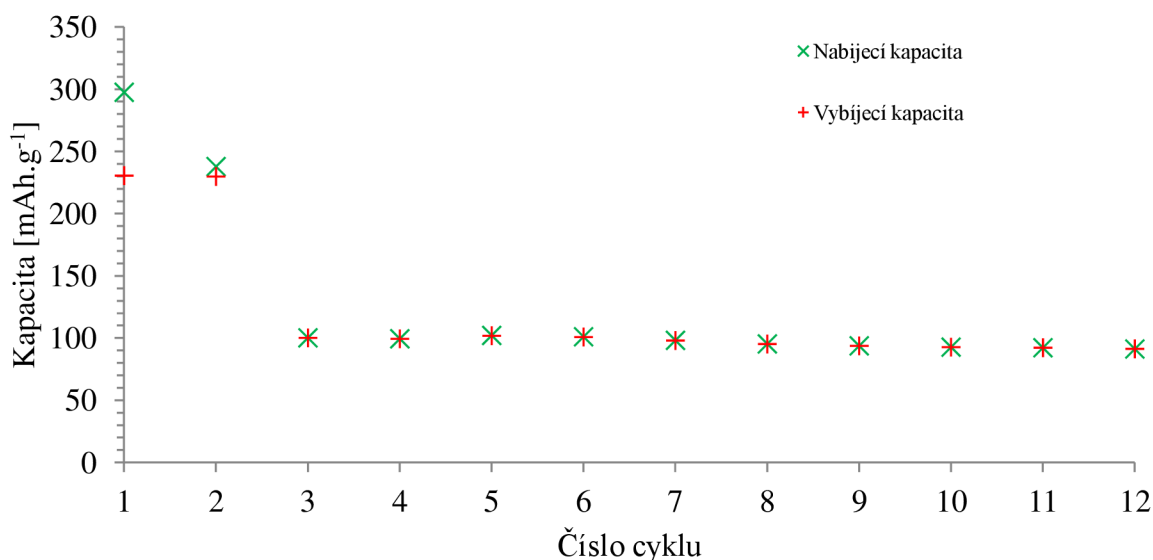
4.1.11 Přírodní grafit 280H, 150-5000-V1



Obr. 74 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-5000-V1

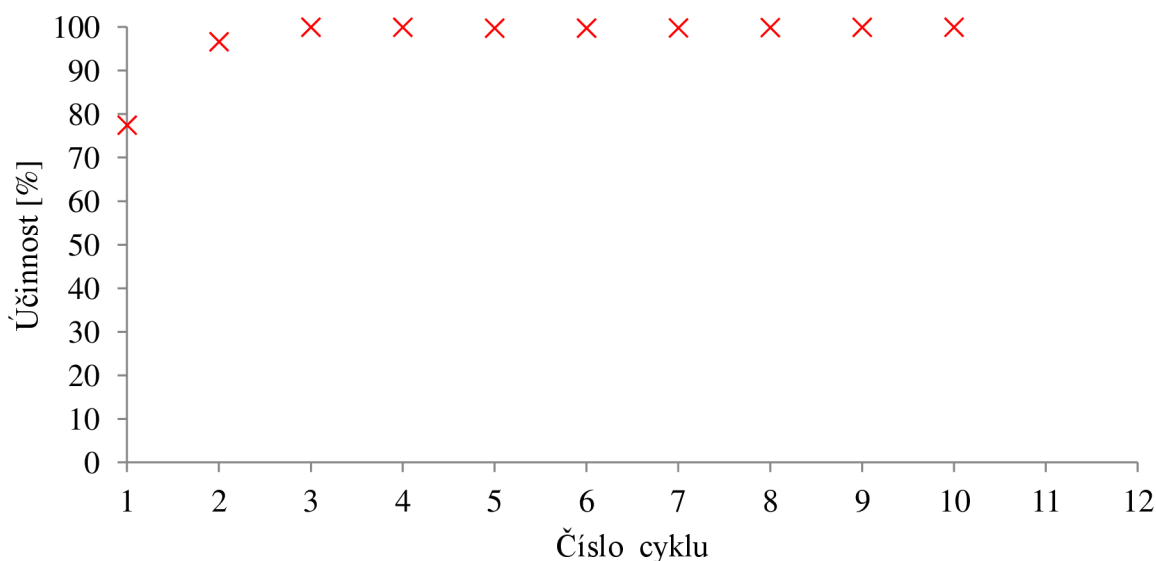
Tabulka 26 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	297,39	230,44	66,95	77,49	22,51
2	237,69	229,70	7,99	96,64	3,36
3	100,04	100,02	0,02	99,98	0,02
4	99,30	99,26	0,04	99,96	0,04
5	101,98	101,73	0,25	99,75	0,25
6	100,94	100,70	0,24	99,76	0,24
7	98,05	97,87	0,18	99,82	0,18
8	95,18	95,08	0,10	99,89	0,11
9	93,64	93,6	0,04	99,96	0,04
10	92,58	92,56	0,02	99,98	0,02
11	92,08	92,09	-0,01	100,01	-0,01
12	91,08	91,19	-0,11	100,12	-0,12



Obr. 75 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V1

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 150-5000-V1 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 22,51 %. Během druhého formovacího cyklu došlo k výraznému snížení hodnoty nevratné kapacity na 3,36 %. Během 11 cyklu byla změřena účinnost 100,01 %, a během 12 cyklu 100,12%. Tuto skutečnost lze vysvětlit dodatečným uvolňováním lithných iontů. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 91,19 mAh.g⁻¹.

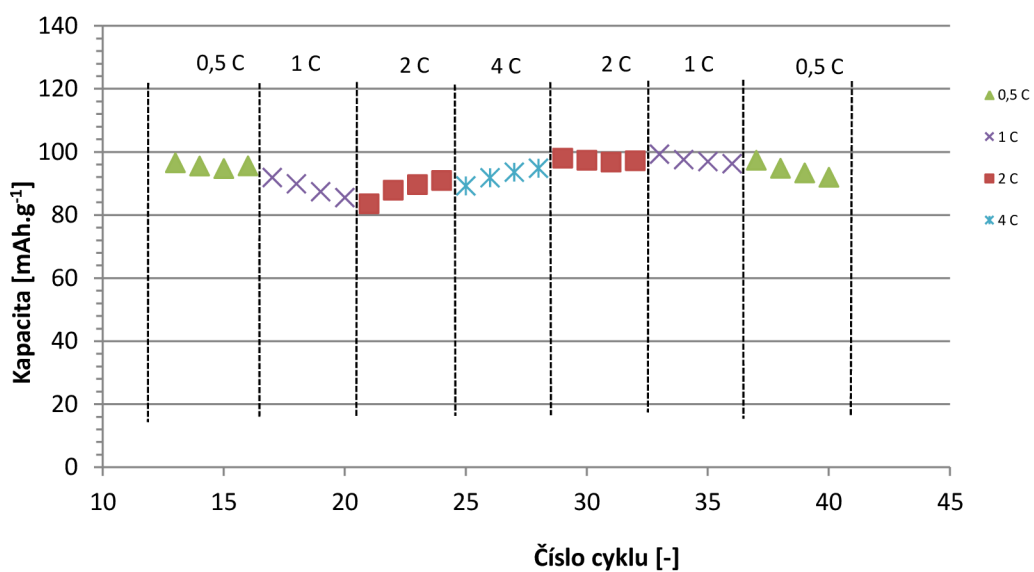


Obr. 76 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V1

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 27 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu nezpůsobilo výraznější pokles vratné kapacity. Nejnižší hodnota vratné kapacity byla zaznamenána ve 21 cyklu, a to $83,6 \text{ mAh.g}^{-1}$. Z grafu na Obr. 77 je patrné, že při dosažení nejnižší hodnoty vratné kapacity pro 2 C vykazovala následně záporná elektroda při zatížení hodnotou vybíjecího proudu 4 C zvýšení vratné kapacity. Nejvyšší vratné kapacity bylo dosaženo ve 33 cyklu, a to $99,34 \text{ mAh.g}^{-1}$.

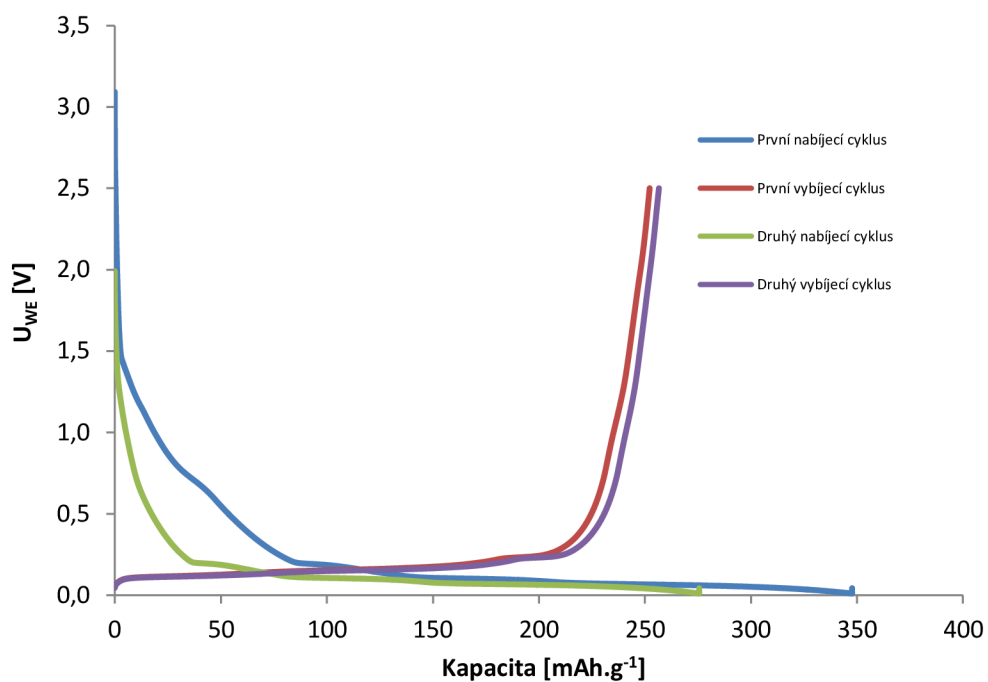
Tabulka 27 Naměření hodnoty grafitu 280H 150-5000-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]
13	96,61	0,5	27	93,63	4
14	95,58	0,5	28	94,87	4
15	94,78	0,5	29	98,08	2
16	95,65	0,5	30	97,42	2
17	91,94	1	31	96,82	2
18	89,94	1	32	97,26	2
19	87,44	1	33	99,34	1
20	85,57	1	34	97,61	1
21	83,6	2	35	96,99	1
22	87,92	2	36	96,32	1
23	89,68	2	37	97,41	0,5
24	90,99	2	38	94,86	0,5
25	89,28	4	39	93,4	0,5
26	91,86	4	40	92,02	0,5



Obr. 77 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-5000-V1

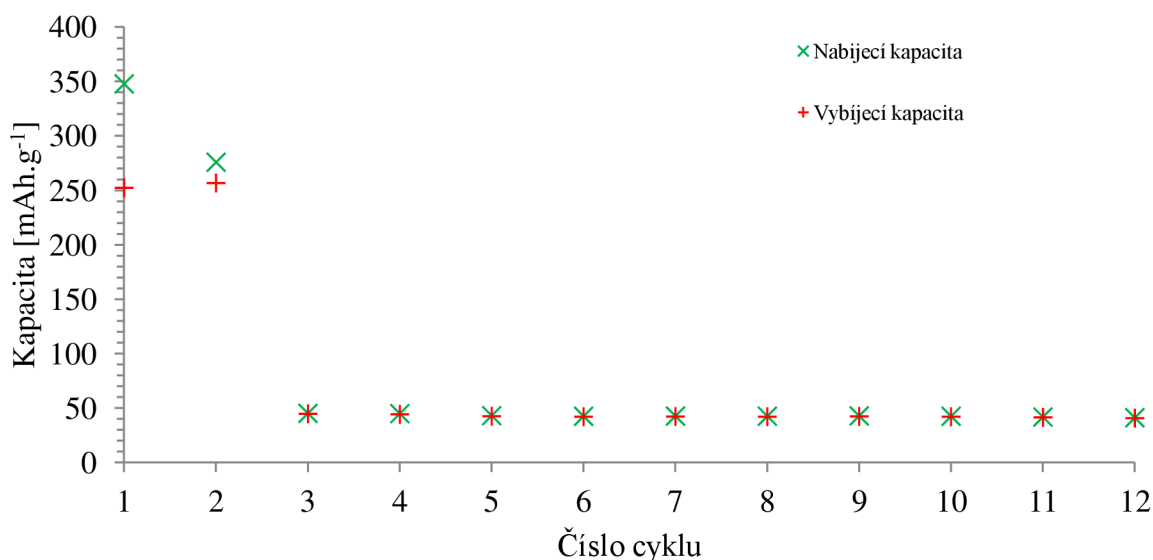
4.1.12 Přírodní grafit 280H, 150-5000-V2



Obr. 78 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-5000-V2

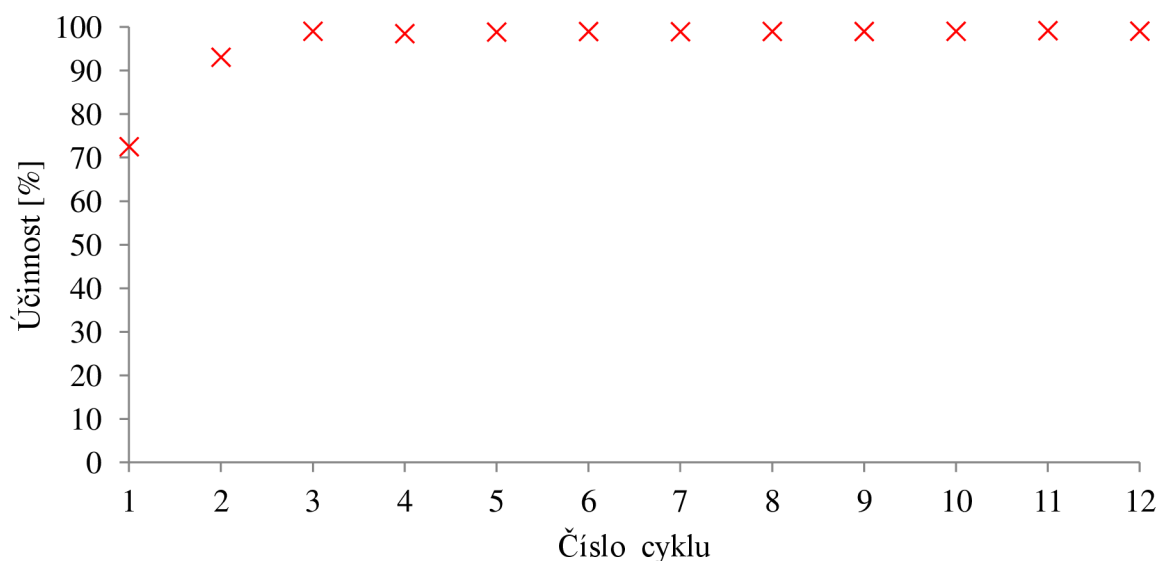
Tabulka 28 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL

Cyklus	Nabíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Rozdíl nabíjecí a vybíjecí kapacity [mAh.g ⁻¹]	Účinnost [%]	Nevratná kapacita [%]
1	347,655	252,147	95,51	72,53	27,47
2	275,67	256,586	19,08	93,08	6,92
3	44,97	44,54	0,43	99,04	0,96
4	44,75	44,08	0,67	98,50	1,50
5	42,86	42,37	0,49	98,86	1,14
6	42,32	41,89	0,43	98,98	1,02
7	42,5	42,05	0,45	98,94	1,06
8	42,36	41,94	0,42	99,01	0,99
9	42,64	42,21	0,43	98,99	1,01
10	42,33	41,92	0,41	99,03	0,97
11	41,64	41,3	0,34	99,18	0,82
12	40,97	40,59	0,38	99,07	0,93



Obr. 79 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V2

Z naměřených a vypočtených hodnot přírodního grafitu 280H 150-5000-V2 je patrné, že během prvního formovacího cyklu dosáhla nevratná kapacita 27,47 %. Během druhého formovacího cyklu došlo k výraznému snížení hodnoty nevratné kapacity na 6,92 %. V následujících cyklech účinnost rostla, a to až do hodnoty 99,07 %, pro 12. cyklus. Ve dvanáctém cyklu dosáhla vybíjecí kapacita hodnoty 40,59 mAh.g⁻¹.

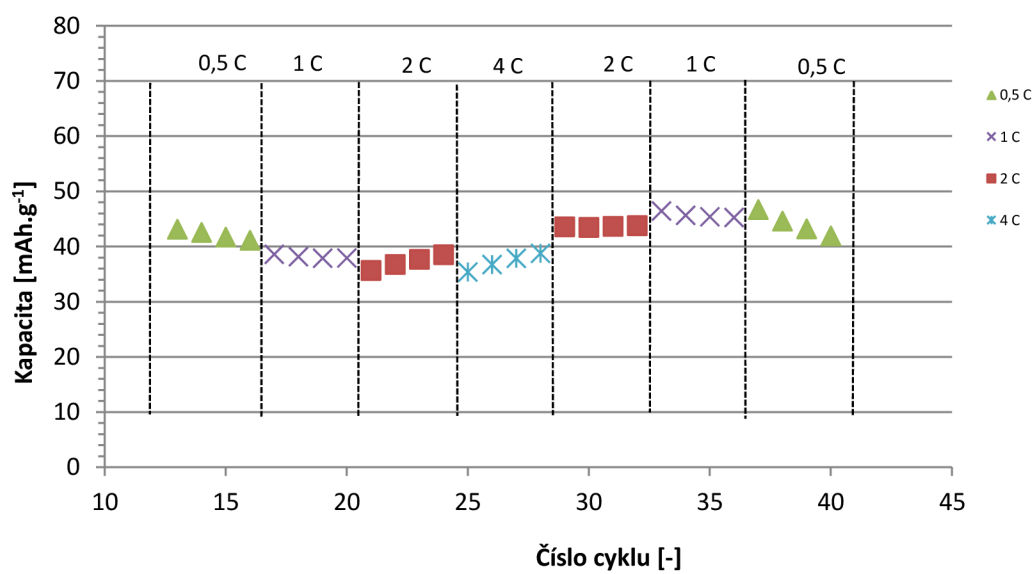


Obr. 80 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V2

Z naměřených dat uvedených v Tabulka 29 je patrné, že zatížení elektrody vyšší hodnotou zatěžovacího vybíjecího proudu nezpůsobilo výraznější pokles vratné kapacity. Nejnižší hodnota vratné kapacity byla zaznamenána ve 25 cyklu, a to 35,41 mAh.g⁻¹. Nejvyšší vratné kapacity bylo dosaženo ve 37 cyklu, a to 46,72 mAh.g⁻¹.

Tabulka 29 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V2 pro Rate-Capability 0,5-4 C

Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]	Cyklus	Vybíjecí kapacita [mAh.g ⁻¹]	Zatěžovací nabíjecí proud [C]
13	43,16	0,5	27	37,89	4
14	42,59	0,5	28	38,79	4
15	41,73	0,5	29	43,59	2
16	41,15	0,5	30	43,49	2
17	38,62	1	31	43,68	2
18	38,18	1	32	43,81	2
19	37,91	1	33	46,46	1
20	37,95	1	34	45,68	1
21	35,69	2	35	45,42	1
22	36,78	2	36	45,29	1
23	37,71	2	37	46,72	0,5
24	38,55	2	38	44,63	0,5
25	35,41	4	39	43,23	0,5
26	36,76	4	40	41,94	0,5



Obr. 81 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-5000-V2

5 Zhodnocení výsledků

Jednotlivé vzorky přírodního grafitu 280H lze porovnávat z několika hledisek. Tato práce byla zaměřena na porovnání jednotlivých vzorků z pohledu nevratné kapacity, vratné kapacity, účinnosti, a to jak během stabilní zátěže, tak i nesymetrické RC. Dalším důležitým ukazatelem, jenž byl porovnán, byl cyklus, ve kterém byla dosažena vyšší než 99 % účinnost. Měření bylo podrobena 6 sad elektrod z přírodního grafitu 280H o různém lisovacím tlaku a tloušťce elektrodové hmoty. V každé ze sad byly proměřeny vždy dvě záporné elektrody a dosažené výsledky byly zhodnoceny.

5.1 Zhodnocení jednotlivých vzorků

Jednotlivé vzorky záporných elektrod ze stejné sady byly vzájemně porovnány a vyhodnoceny. Vzorek záporné elektrody, jehož charakteristiky a parametry byly lepší, byl následně porovnáván s ostatními takto vybranými vzorky.

5.1.1 Zhodnocení grafitu 280H 40-800

Charakteristiky vzorků záporných elektrod přírodního grafitu 280H 40-800 jsou zobrazeny pro vzorek V1 na Obr. 34, Obr. 35, Obr. 36, Obr. 37 a charakteristiky vzorku označeného V2 jsou zobrazeny na Obr. 38, Obr. 39, Obr. 40, Obr. 41. Tabulka 6 a Tabulka 7 uvádí získané a vypočtené hodnoty pro vzorek V1, a Tabulka 8 a Tabulka 9 pro vzorek V2. Oba vzorky vykázaly během měření rozdílné vlastnosti, a to z pohledu nevratné kapacity během prvních dvanácti cyklů i účinnosti. Z pohledu vybíjecí kapacity ve 12 cyklu byla u vzorku V1 naměřena výrazně nižší vybíjecí kapacita. Nevratná kapacity byla v prvním cyklu pro V1 - 45,79 % a pro V2 - 37,31 %. Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu byla pro vzorek V1 - 85,67 mAh.g⁻¹ a pro V2 - 138,98 mAh.g⁻¹. Z pohledu účinnosti dosáhl pouze vzorek V2 účinnosti 99 %, a to během 5 cyklu. Ve 12 cyklu dosáhla účinnost pro vzorek V1 98,66 % a vzorek V2 100,03 %. Účinnost 100,03 % vzorku V2 lze vysvětlit dodatečným uvolněním lithných iontů, ale pravděpodobněji vzhledem k účinnosti v 11 cyklu (99,93 %) lze předpokládat, že účinnost záporné elektrody byla 100 %.

Oba vzorky záporných elektrod byly posléze podrobena metodě nesymetrické RC, během níž byla ověřována jejich stabilita vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu. U obou vzorků záporných elektrod lze pozorovat rozdílný průběh charakteristik, taktéž rozdílné hodnoty vratné kapacity. Nejnížší hodnoty vratné kapacity bylo u vzorku V1 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 4 C (25 cyklus), a to hodnotou 60,69 mAh.g⁻¹. Nejnížší hodnoty vratné kapacity bylo pro vzorek V2 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 2 C (21 cyklus), a to hodnotou 132,06 mAh.g⁻¹. V posledním 40 cyklu dosáhla vybíjecí kapacita pro vzorek V1 hodnoty 67,16 mAh.g⁻¹, a vzorek V2 hodnoty 145,52 mAh.g⁻¹. Vzorek záporné grafitové elektrody V2 vykazoval při vybíjení vyšší hodnotou vybíjecího proudu vzrůstající vratnou kapacitu. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje vzorek V2 oproti vzorku V1, a to ve všech sledovaných parametrech. Z tohoto důvodu budou data vzorku záporné elektrody 280H 40-800-V2 porovnávány s ostatními vybranými vzorky.

5.1.2 Zhodnocení grafitu 280H 40-2500

Charakteristiky vzorků záporných elektrod přírodního grafitu 280H 40-2500 jsou zobrazeny pro vzorek V1 na Obr. 42, Obr. 43, Obr. 44, Obr. 45 a charakteristiky vzorku označeného V2 jsou zobrazeny na Obr. 46, Obr. 47, Obr. 48, Obr. 49. Tabulka 10 a Tabulka 11 uvádí získané a vypočtené hodnoty pro vzorek V1, a Tabulka 12 a Tabulka 13 pro vzorek V2. Oba vzorky vykázaly během měření podobné vlastnosti, a to z pohledu nevratné kapacity během prvních dvanácti cyklů i účinnosti. Z pohledu vybíjecí kapacity ve 12 cyklu však u vzorku V2 byla naměřena nižší vybíjecí kapacita. Nevratná kapacity byla v prvním cyklu pro V1 - 38,75 % a pro V2 - 40,83 %. Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu byla pro vzorek V1 - 93,9 mAh.g⁻¹ a pro V2 - 92,05 mAh.g⁻¹. Z pohledu účinnosti nedosáhl ani jeden ze vzorků účinnosti 99 %, avšak oba dosahovaly během všech cyklů téměř shodných hodnot. Ve 12 cyklu dosáhla účinnost pro vzorek V1 98,66 % a vzorek V2 98,61 %.

Oba vzorky záporných elektrod byly posléze podrobeny metodě nesymetrické RC, během níž byla ověřována jejich stabilita vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu. U obou záporných elektrod lze pozorovat podobný průběh charakteristik, ale pro jiné hodnoty vratné kapacity. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo u vzorku V1 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 0,5 C (38 cyklus), a to hodnotou 80,12 mAh.g⁻¹. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo pro vzorek V2 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 0,5 C (40 cyklus), a to hodnotou 82,94 mAh.g⁻¹. V posledním 40 cyklu dosáhla vybíjecí kapacita pro vzorek V1 hodnoty 81,45 mAh.g⁻¹. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje vzorek V1 oproti vzorku V2, a to ve všech sledovaných parametrech. Z tohoto důvodu budou tedy data vzorku záporné elektrody 280H 400-2500-V1 porovnávány s ostatními vybranými vzorky.

5.1.3 Zhodnocení grafitu 280H 40-5000

Charakteristiky vzorků záporných elektrod přírodního grafitu 280H 40-5000 jsou zobrazeny pro vzorek V1 na Obr. 50, Obr. 51, Obr. 52, Obr. 53 a charakteristiky vzorku označeného V2 jsou zobrazeny na Obr. 54, Obr. 55, Obr. 56, Obr. 57. Tabulka 14 a Tabulka 15 uvádí získané a vypočtené hodnoty pro vzorek V1, a Tabulka 16 a Tabulka 17 pro vzorek V2. Oba vzorky vykázaly během měření podobné vlastnosti, a to z pohledu nevratné kapacity během prvních dvanácti cyklů i účinnosti. Z pohledu vybíjecí kapacity ve 12 cyklu však u vzorku V1 byla naměřena nižší vybíjecí kapacita. Nevratná kapacita byla v prvním cyklu pro V1 - 59,44 % a pro V2 - 59,57 %. Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu byla pro vzorek V1 - 26,38 mAh.g⁻¹ a pro V2 - 29,06 mAh.g⁻¹. Z pohledu účinnosti nedosáhl ani jeden ze vzorků účinnosti 99 %, avšak oba dosahovaly během všech cyklů téměř shodných hodnot. Ve 12 cyklu dosáhla účinnost pro vzorek V1 93,02 % a vzorek V2 93,47 %.

Oba vzorky záporných elektrod byly posléze podrobeny metodě nesymetrické RC, během níž byla ověřována jejich stabilita vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu. U obou záporných elektrod lze pozorovat podobný průběh charakteristik a podobné hodnoty vratné kapacity. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo u vzorku V1 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 4 C (28 cyklus), a to hodnotou 14,19 mAh.g⁻¹. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo pro vzorek V2 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 4 C (28 cyklus), a to hodnotou 14,48 mAh.g⁻¹. V posledním 40 cyklu dosáhla vybíjecí kapacita pro vzorek V1

hodnoty $16,32 \text{ mAh.g}^{-1}$ a vzorek V2 hodnoty $17,58 \text{ mAh.g}^{-1}$. Vzhledem k rychlosti, při níž docházelo k jednotlivým nabíjecím a vybíjecím cyklům, lze usuzovat, že se vzrůstajícím počtem cyklů a při použití lisovacího tlaku 5000 kg/cm^2 a tloušťky aktivní elektrodové hmoty $40 \text{ }\mu\text{m}$ došlo pravděpodobně k postupnému rozpadu záporných elektrod. Ze získaných dat je patrné, že oba vzorky vykazují podobné hodnoty naměřených a vypočtených hodnot. Nepatrně lepších hodnot dosahuje vzorek V2 oproti vzorku V1. Z tohoto důvodu budou data vzorku záporné elektrody 280H 40-5000-V2 porovnávány s ostatními vybranými vzorky.

5.1.4 Zhodnocení grafitu 280H 150-800

Charakteristiky vzorků záporných elektrod přírodního grafitu 280H 150-800 jsou zobrazeny pro vzorek V1 na Obr. 58, Obr. 59, Obr. 60, Obr. 61 a charakteristiky vzorku označeného V2 jsou zobrazeny na Obr. 62, Obr. 63, Obr. 64, Obr. 65. Tabulka 20 a Tabulka 21 uvádí získané a vypočtené hodnoty pro vzorek V1, a Tabulka 20 a Tabulka 21 pro vzorek V2. Oba vzorky vykázaly během měření rozdílné vlastnosti, a to z pohledu nevratné kapacity během prvních dvanácti cyklů, účinnosti i vybíjecí kapacity. Z pohledu vybíjecí kapacity ve 12 cyklu však u vzorku V1 byla naměřena vyšší vybíjecí kapacita. Nevratná kapacita byla v prvním cyklu pro V1 - 17,91 % a pro V2 - 51,86 %. Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu byla pro vzorek V1 - $63,7 \text{ mAh.g}^{-1}$ a pro V2 - $17,36 \text{ mAh.g}^{-1}$. Z pohledu účinnosti dosáhl vzorek V1 vyšší než 99 % účinnosti ve druhém cyklu a vzorek V2 této účinnosti nedosáhl během žádného z cyklů. Ve 12 cyklu dosáhla účinnost pro vzorek V1 100,02 %, což lze vysvětlit dodatečným uvolňováním lithných iontů, a vzorek V2 91,71 %.

Oba vzorky záporných elektrod byly posléze podrobeny metodě nesymetrické RC, během níž byla ověřována jejich stabilita vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu. U obou záporných elektrod lze pozorovat rozdílný průběh charakteristik a rozdílné hodnoty vratné kapacity. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo u vzorku V1 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 2 C (21 cyklus), a to hodnotou $56,1 \text{ mAh.g}^{-1}$. Nejnižší hodnoty vratné kapacity bylo pro vzorek V2 bylo dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 4 C (28 cyklus), a to hodnotou $8,84 \text{ mAh.g}^{-1}$. V posledním 40 cyklu dosáhla vybíjecí kapacita pro vzorek V1 hodnoty $59,81 \text{ mAh.g}^{-1}$ a vzorek V2 hodnoty $11,76 \text{ mAh.g}^{-1}$. Vzhledem k rychlosti, s níž docházelo k jednotlivým nabíjecím a vybíjecím cyklům, lze usuzovat, že u vzorku V2 došlo pravděpodobně k postupnému rozpadu záporné elektrody. Ze získaných dat je patrné, že oba vzorky vykazují podobné hodnoty naměřených a vypočtených hodnot. Lepších hodnot dosahuje vzorek V1 oproti vzorku V2. Z tohoto důvodu budou data vzorku záporné elektrody 280H 150-800-V1 porovnávány s ostatními vybranými vzorky.

5.1.5 Zhodnocení grafitu 280H 150-2500

Charakteristiky vzorků záporných elektrod přírodního grafitu 280H 150-2500 jsou zobrazeny pro vzorek V1 na Obr. 66, Obr. 67, Obr. 68, Obr. 69 a charakteristiky vzorku označeného V2 jsou zobrazeny na Obr. 70, Obr. 71, Obr. 72, Obr. 73. Tabulka 22 a Tabulka 23 uvádí získané a vypočtené hodnoty pro vzorek V1, a Tabulka 24 a Tabulka 25 pro vzorek V2. Oba vzorky vykázaly během měření podobné vlastnosti, a to z pohledu nevratné kapacity během prvních dvanácti cyklů i účinnosti. Z pohledu vybíjecí kapacity ve 12 cyklu však u vzorku V2 byla naměřena nižší vybíjecí kapacita. Nevratná kapacita byla v prvním cyklu pro V1 - 38,57 % a pro V2 - 38,58 %. Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu byla pro vzorek V1 - 88,13

mAh.g^{-1} a pro V2 - $70,19 \text{ mAh.g}^{-1}$. Z pohledu účinnosti nedosáhl ani jeden ze vzorků 99 % účinnosti. Ve 12 cyklu dosáhla účinnost pro vzorek V1 98,26 % a vzorek V2 97,61 %.

Oba vzorky záporných elektrod byly posléze podrobeny metodě nesymetrické RC, během níž byla ověřována jejich stabilita vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu. U obou záporných elektrod lze pozorovat podobný průběh charakteristik, ale pro jiné hodnoty vybíjecí kapacity. Nejnižší hodnoty vybíjecí kapacity bylo u vzorku V1 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 2 C (21 cyklus), a to hodnotou $75,87 \text{ mAh.g}^{-1}$. Nejnižší hodnoty vybíjecí kapacity bylo pro vzorek V2 bylo dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 4 C (25 cyklus), a to hodnotou $58,25 \text{ mAh.g}^{-1}$. V posledním 40 cyklu dosáhla vybíjecí kapacita pro vzorek V1 hodnoty $87,75 \text{ mAh.g}^{-1}$, a vzorek V2 hodnoty $58,35 \text{ mAh.g}^{-1}$. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje vzorek V1 oproti vzorku V2, a to ve všech sledovaných parametrech. Z tohoto důvodu budou tedy data vzorku záporné elektrody 280H 150-2500-V1 porovnávány s ostatními vybranými vzorky.

5.1.6 Zhodnocení grafitu 280H 150-5000

Charakteristiky vzorků záporných elektrod přírodního grafitu 280H 150-5000 jsou zobrazeny pro vzorek V1 na Obr. 74, Obr. 75, Obr. 76, Obr. 77 a charakteristiky vzorku označeného V2 jsou zobrazeny na Obr. 78, Obr. 79, Obr. 80, Obr. 81. Tabulka 26 a Tabulka 27 uvádí získané a vypočtené hodnoty pro vzorek V1, a Tabulka 28 a Tabulka 29 pro vzorek V2. Oba vzorky vykázaly během měření podobné vlastnosti, a to z pohledu nevratné kapacity během prvních dvanácti cyklů i účinnosti. Z pohledu vybíjecí kapacity ve 12 cyklu však u vzorku V2 byla naměřena nižší vybíjecí kapacita. Nevratná kapacity byla v prvním cyklu pro V1 - 22,51 % a pro V2 - 27,47 %. Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu byla pro vzorek V1 - $91,19 \text{ mAh.g}^{-1}$ a pro V2 - $40,59 \text{ mAh.g}^{-1}$. Z pohledu účinnosti dosáhly oba vzorky 99 % účinnosti již během třetího cyklu, a to vzorek V1 99,98 % a vzorek V2 99,04 %. V následujících cyklech dosahovala účinnost u obou vzorků téměř vždy 99 %. U vzorku V1 dosáhla pro 11 a 12 cyklus účinnost přes 100 %, což lze vysvětlit dodatečným uvolňováním lithných iontů.

Oba vzorky záporných elektrod byly posléze podrobeny metodě nesymetrické RC, během níž byla ověřována jejich stabilita vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu. U obou záporných elektrod lze pozorovat podobný průběh charakteristik, ale pro jiné hodnoty vybíjecí kapacity. Nejnižší hodnoty vybíjecí kapacity bylo u vzorku V1 dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 2 C (21 cyklus), a to hodnotou $83,6 \text{ mAh.g}^{-1}$. Nejnižší hodnoty vybíjecí kapacity bylo pro vzorek V2 bylo dosaženo při zatížení vybíjecího proudu 4 C (25 cyklus), a to hodnotou $35,41 \text{ mAh.g}^{-1}$. V posledním 40 cyklu dosáhla vybíjecí kapacita pro vzorek V1 hodnoty $92,02 \text{ mAh.g}^{-1}$ a vzorek V2 hodnoty $41,94 \text{ mAh.g}^{-1}$. Ze získaných dat je patrné, že lepších parametrů dosahuje vzorek V1 oproti vzorku V2, a to ve všech sledovaných parametrech. Z tohoto důvodu budou tedy data vzorku záporné elektrody 280H 150-5000-V1 porovnávány s ostatními vybranými vzorky.

5.2 Porovnání jednotlivých materiálů

Vzorky jednotlivých záporných elektrod ukázaly výhody a nevýhody lisovacích tlaků a tloušťky vrstvy. Ze získaných dat je patrné, že nejlepších vlastností dosáhl vzorek záporné elektrody 40-800-V2, a to jak během zatížení vyššími hodnotami zatěžovacího vybíjecího proudu, tak i stabilitou. Grafy podrobněji porovnávající změřené a vypočtené výsledky jsou uvedeny v příloze 4.

Proměřením a vypočtením difuzního koeficientu bylo zjištěno, že hodnota difuzního koeficientu je nižší pro nenabitou elektrodu, kdežto pro nabitou dosahuje vyšší hodnoty. Proměření proběhlo pro obě tloušťky vrstev a porovnáním bylo zjištěno, že rozdíl difuzního koeficientu (nenabitá versus vybitá elektroda) má vyšší rozptyl u elektrody tloušťky 40 μm než pro vrstvu 150 μm viz Tabulka 5. Vypočtené hodnoty difuzních koeficientů se pohybují v rozmezí udávaném v literatuře, která uvádí možný rozptyl od 1.10^{-6} - 1.10^{-16} pro grafit. Difuzní koeficient, stejně jako záporné grafitové elektrody jsou ovlivňovány mnoha parametry jako teplota, lisovací tlak, tloušťka vrstvy, tloušťka SEI vrstvy, členitostí elektrody, morfologií elektrody i samotným složením elektrodové hmoty.

5.2.1 Tloušťka vrstvy 40 μm

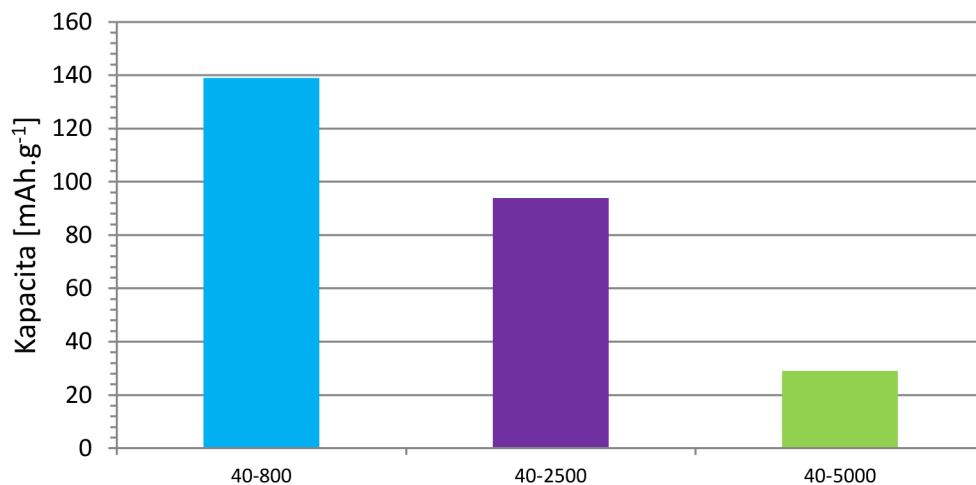
Porovnáním jednotlivých charakteristik a naměřených dat bylo zjištěno, že pro elektrody tloušťky 40 μm jsou vhodnější nižší lisovací tlaky. Jak je patrné z Tabulka 30, Tabulka 31 a grafů na Obr. 82, Obr. 83, Obr. 84, elektroda lisovaná tlakem 800 kg/cm^2 dosahovala lepší vratné kapacity, a to jak během zatížení 0,1 C, tak i během zatížení vyššími hodnotami. S rostoucím tlakem docházelo ke snižování účinnosti a u vzorku lisovaného tlakem 5000 kg/cm^2 byly naměřeny hodnoty, u kterých lze předpokládat rozpad elektrody.

Tabulka 30 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 40 μm pro prvních 12 cyklů

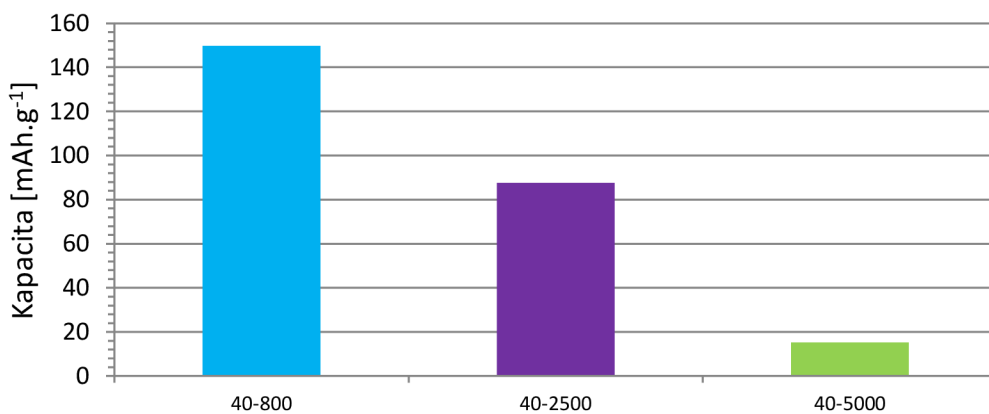
Lisovací tlak	Nevratná kapacita v prvním cyklu [%]	Vybíjecí kapacita v prvním cyklu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Nevratná kapacity pod 1% [číslo cyklu]	Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Účinnost ve 12 cyklu [%]
800	37,31	256,91	5	138,98	100,03
2500	38,75	170,15	-	93,9	98,66
5000	59,57	184,58	-	29,06	93,47

Tabulka 31 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 40 μm během nesymetrické RC

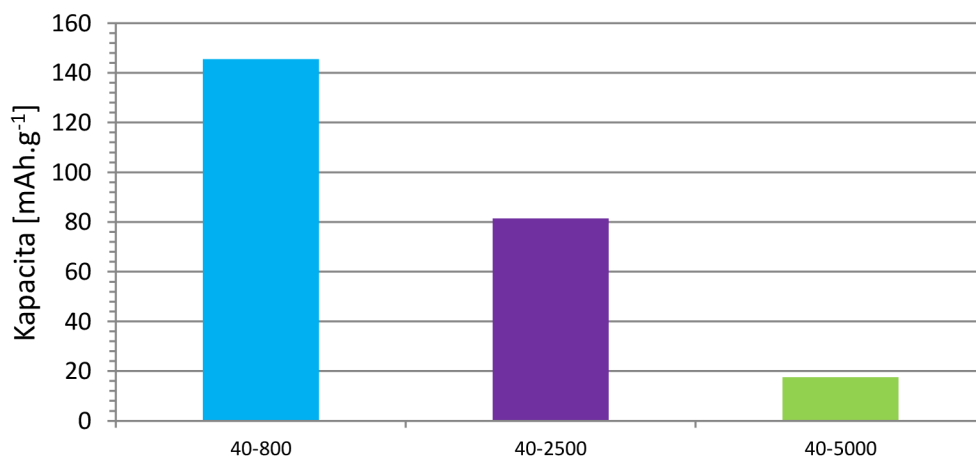
Lisovací tlak	Průměrná vybíjecí kapacita pro 4 C [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Průměrná vybíjecí kapacita pro 2 C [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Vybíjecí kapacita ve 40 cyklu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]
800	149,72	146,46	145,52
2500	87,6	90,49	81,45
5000	15,21	17,74	17,58



Obr. 82 Graf porovnávající vybíjecí kapacitu ve 12 cyklu - tloušťka vrstvy 40 µm



Obr. 83 Graf porovnávající průměrnou vybíjecí kapacitu při zatížení vybíjecím proudem 4 C - tloušťka vrstvy 40 µm



Obr. 84 Graf porovnávající vybíjecí kapacitu ve 40 cyklu - 40 µm

5.2.2 Tloušťka vrstvy 150 μm

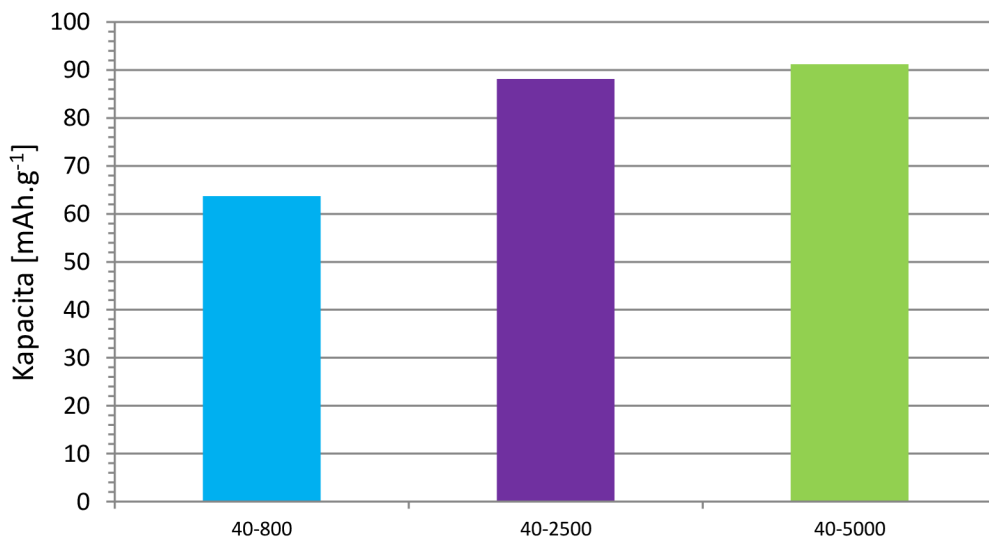
Porovnáním jednotlivých charakteristik a naměřených dat bylo zjištěno, že pro záporné elektrody tloušťky 150 μm jsou vhodnější vyšší lisovací tlaky. Jak je patrné z Tabulka 32 a Tabulka 33, a grafů na Obr. 85, Obr. 86 a Obr. 87, elektroda lisovaná tlakem 800 kg/cm^2 vykazovala nižší vratnou kapacitu, a to jak během zatížení vybíjecím proudem 0,1 C, tak i během zatížení vyššími hodnotami vybíjecího proudu. S rostoucím lisovacím tlakem docházelo u záporných elektrod ke zvyšování vybíjecí kapacity a stability záporné elektrody. Během vyšší zátěže záporné elektrody hodnotou vybíjecího proudu nedocházelo k razantnějšímu poklesu vratné kapacity a lze tedy konstatovat vyšší odolnost. Porovnáním průměrných hodnot záporných elektrod lisovaných tlakem 2500 kg/cm^2 a 5000 kg/cm^2 byla zjištěna lepší výsledky vybíjecí kapacity u elektrody lisované tlakem 2500 kg/cm^2 , avšak ve 40 cyklu dosáhla větší vybíjecí kapacity záporná elektroda lisovaná tlakem 5000 kg/cm^2 . Vybíjecí kapacita všech záporných elektrod tloušťky 150 μm byla nižší, než byla vybíjecí kapacita záporné grafitové elektrody 40-800-V2.

Tabulka 32 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 150 μm pro prvních 12 cyklů

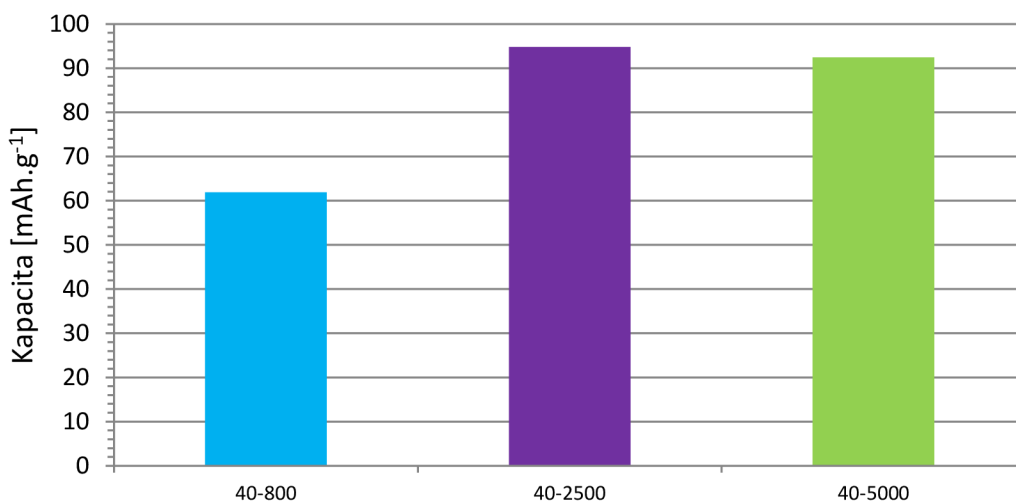
Lisovací tlak	Nevratná kapacita v prvním cyklu [%]	Vybíjecí kapacita v prvním cyklu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Nevratná kapacity pod 1% [číslo cyklu]	Vybíjecí kapacita ve 12 cyklu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Účinnost ve 12 cyklu [%]
800	17,91	216,48	6	63,7	100,02
2500	38,57	218,26	-	88,13	98,26
5000	22,51	230,45	3	91,19	100,12

Tabulka 33 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 150 μm během nesymetrické RC

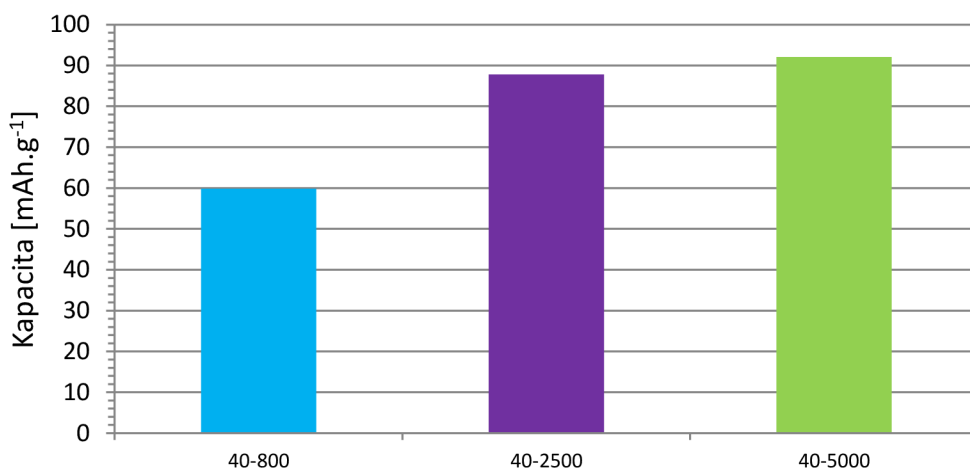
Lisovací tlak	Průměrná vybíjecí kapacita pro 4 C [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Průměrná vybíjecí kapacita pro 2 C [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]	Vybíjecí kapacita ve 40 cyklu [$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$]
800	61,86	63,13	59,81
2500	94,77	90,63	87,75
5000	92,41	82,64	92,02



Obr. 85 Graf porovnávající vybíjecí kapacity ve 12 cyklu - vrstva 150 μm



Obr. 86 Graf porovnávající průměrnou vybíjecí kapacitu při zatížení vybíjecím proudem 4 C - tloušťka vrstvy 150 μm



Obr. 87 Graf porovnávající vybíjecí kapacitu ve 40 cyklu - 150 μm

Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium a výzkum záporných grafitových elektrod, zvláště pak se zaměřením na elektrochemické vlastnosti záporných elektrod z přírodního grafitu s označením 280H.

Cílem této práce bylo vyrobit záporné elektrody z přírodního grafitu 280H různého lisovacího tlaku a tloušťky a porovnat jejich vzájemné vlastnosti z pohledu nevratné a vratné kapacity, stability během zatížení a cyklovatelnosti. Z pohledu porovnání vratné kapacity byl ověřen předpoklad, že vhodnější jsou tenčí vrstvy, do nichž interkalují ionty lithia snadněji. Porovnáním výsledků bylo zjištěno, že u záporných grafitových elektrod tenčích vrstev vzrůstajícím lisovacím tlakem dochází ke snižování vratné kapacity a účinnosti. Se vzrůstajícím tlakem dochází u těchto elektrod také k snižování stability a postupnému rozpadu, čímž dále klesá účinnost. U tlustších záporných elektrod byl ověřen předpoklad, že při nižších lisovacích tlacích vykazují nižší účinnost a stabilitu, kdežto se vzrůstajícím tlakem roste vybíjecí kapacita i stabilita. Porovnáním zjištěných dat však bylo zjištěno, že tento předpoklad platí jen do určitého lisovacího tlaku. Vliv lisovacího tlaku je na stabilitu a vratnou kapacitu záporných grafitových elektrod značný, stejně jako složení elektrodové hmoty, tloušťka vrstvy a mnoho další parametrů.

Součástí práce byl i výpočet difuzního koeficientu záporné grafitové elektrody, a to jak při vybitém, tak i nabitém stavu. Získané výsledky potvrdily předpoklad, že difuzní koeficient je vyšší pro nabitou zápornou elektrodu než pro vybitou.

Z pohledu lisovacích tlaků a tloušťky vrstev záporných grafitových elektrod je oblast zkoumání stále otevřena a nabízí potenciální zlepšení parametrů lithium-iontových akumulátorů. Další zkoumání by se nemělo soustředit pouze na výzkum nových materiálů záporných elektrod, ale i na samotnou úpravu a zpracování. Vliv lisovacího tlaku a tloušťka aktivní elektrodové hmoty výrazně ovlivňuje nejen samotnou vratnou kapacitu, která je stěžejní, ale i stabilitu a pevnost samotné záporné elektrody.

Bibliografie

1. **BAJEROVA, J.** *Alessandro Volta: Jeho jméno nese jednotka elektrického napětí i kráter na Měsíci*. Internet : [online], [citace 6.3.2018]. Dostupné z: <https://www.elektřina.cz/alessandro-volta-zivotopis-zajimavosti>.
2. *Planté Battery – 1859*. Internet : [online], 2014 [citace: 6.3.2018]. Dostupné z: <https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/history-of-electricity-magnetism/museum/plante-battery>.
3. *Tesla Powerpack to Enable Large Scale Sustainable Energy to South Australia*. Internet : [online], [citace 25.1.2018]. Dostupné z: <https://www.tesla.com/blog/tesla-powerpack-enable-large-scale-sustainable-energy-south-australia%20>.
4. **GORIPARTI, S, MIELE, E. DE ANGELIS, F. DI FABRIZIO, E., ZACCARIA, R.P. CAPIGLIA, C.** *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. Internet : Online, [citace 1.4.2018]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460>.
5. *Battery University*. Internet : [online], 2010 [citace 9.3.2018]. Dostupné z: <http://batteryuniversity.com>.
6. **CLAUS, D.** *Materials and Processing for Lithium-ion Batteries*. Internet : [online], 2014 [citace 11.4.2018]. Dostupné z: <http://www.tms.org/pubs/journals/jom/0809/daniel-0809.html>.
7. *Battery and Energy Technologies*. Internet : [online], [citace: 1.3.2018]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/>.
8. **KANA, M.** *Expandovaný grafit jako záporný elektrodový materiál pro aprotické interkalační systémy*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 73 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Libich, Ph.D..
9. **DENG, D.** *Li-ion batteries: basics, progress, and challenges*. Internet : [online], [citace: 16.3.2018]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ese3.95>.
10. **LIBICH, J.** *Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 108 s., Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
11. **Emsley, J.** *Periodic Trends — Atomic and Ionic Radii*. Internet : [online], 1998 [citace: 6.3.2018]. Dostupné z: https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/periodic/trends_atomicradius.htm.
12. **DRAHOKOUPIL, P.** *Výzkum záporných elektrod pro lithno-iontové akumulátory*. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 51 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc..

13. *Používání Li-Ion akumulátorů v praxi*. Internet : [online], 2012 [citace 6.2.2018]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/li-akumulatory/pouzivani-li-ion-akumulatoru-v-praxi>.
14. **ŠIKUDA, M.** Záporné elektrodové materiály v lithium-iontovém akumulátoru. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Libich.
15. **ŠIMÍŠEK, P.** *Vývoj baterií přenosných počítačů*. Internet : [online], 2005 [citace 19.4.2018]. Dostupné z: <http://www.fi.muni.cz/usr/jkucera/pv109/2005/xsimicek.htm>.
16. **Limited, Nexeon.** *About Li-ion batteries*. Internet : [online], [citace 11.4.2018]. Dostupné z: <http://www.nexeon.co.uk/technology-2/about-li-ion-batteries/>.
17. **PLÉHA, D.** *Metodika měření separátorů, jejich role v alkalickém akumulátoru*. Internet : [online], 2011 [citace 28.4.2018]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/metodika-mereni-separatoru-jejich-role-v-alkalickem-akumulatoru>.
18. **ZAGHIB, K. BROCHUA, F. GUERFIA, A. KINOSHITA, K.** *Effect of particle size on lithium intercalation rates in natural graphite*. Internet : [online], [citace 2.5.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301008539>.
19. **REICHL, J., VŠETIČKA, M.** *Faradayovy zákony elektrolyzy*. internet : [online], 2006 [citace 1.3.2018]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy>.
20. **ZAGHIB, K. GBRIELLE, N. KINOSHITA, K.** *Effect of Graphite Particle Size on Irreversible Capacity Loss*. Internet : [online], [Citace 2.3.2018]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/244686163_Effect_of_Graphite_Particle_Size_on_Irreversible_Capacity_Loss.
21. **SHIM, J. STRIEBEL, K.A.** *Effect of electrode density on cycle performance and irreversible capacity loss for natural graphite anode in lithium-ion batteries*. Internet : [online], [citace 12.5.2018]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/245105579_Effect_of_electrode_density_on_cycle_performance_and_irreversible_capacity_loss_for_natural_graphite_anode_in_lithium-ion_batteries.
22. **AIPING, W. SANKET, K. HONG, L. SIGI, S. YOU, Q.** *Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries*. Internet : [online], [citace: 1.4.2018]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41524-018-0064-0>.
23. **KRIŠTOF, P.** Kladné elektrody pro lithno-iontové akumulátory na bázi LiCoO₂. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2013. 54s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc..
24. **NEJEDLÝ, L.** Studium vlivu příměsových látek na vlastnosti elektrodových materiálů lithno-iontových baterií. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a

komunikačních technologií, 2009. 62 s. Vedoucí bakalářské práce doc.Ing. Marie Sedlaříková, CSc. FEKT VUT v Brně.

25. **BLOMGREN, G.** *The Development and Future of Lithium Ion Batteries*. Internet : [online], [citace: 6.4.2018]. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/content/164/1/A5019.full>.

26. **O. Čech, A. Fedorková, M. Sedlaříková.** *Progresivní elektrodové materiály pro lithno-iontové akumulátory*. Internet : [online], 2013 [citace 1.4.2018]. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/11025/6210/1/r7c4c5.pdf>.

27. **JANKOWSKI, P. WIECZOREK, W. JOHANSSON, P.** *SEI-forming electrolyte additives for lithium-ion batteries: development and benchmarking of computational approaches*. Internet : [online], [citace: 6.4.2018]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5155019/>.

28. *Electrolytes for lithium batteries and fuel cells*. Internet : [online], [citace: 28.3.2018]. Dostupné z: <https://web.pa.msu.edu/cmp/CORE-CM/Baker.pdf>.

29. **QI, L. JUNER, CH. LEI, F. XUEQIAN, K. YINGYING, L.** *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*. Internet : [online], [citace 16.4.2018]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468025716300218>.

30. *Asbury Carbons*. Internet : [online], [citace 6.3.2018]. Dostupné z: <https://asbury.com/>.

31. **WANG, Y. CAO, G.** *Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries*. Internet : [online], [citace: 3.4.2018]. Dostupné z: https://depts.washington.edu/solgel/documents/pub_docs/journal_docs/2008/08-AdvMater-Ying-Review.pdf.

32. *Aktivní uhlí*. Internet : [online], 2015 [citace 17.4.2018]. Dostupné z: http://www.aces.pl/cz/4,aktivn%C3%AD_uhl%C3%AD.

33. *Asbury Carbons*. Internet : [online], [citace 17.2.2018]. Dostupné z: <http://asbury.com/images/pdf/Brochure%20Expandable.pdf>.

34. **KWIECINSKA, B., PETERSEN, H.** Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char. Cracow : Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, AGH University of Science and Technology, 2003. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222540928_Graphite_semi-graphite_natural_coke_and_natural_char_classificationICCP_system.

35. *Natural Flake Graphite*. Internet : [online], [citace: 6.3.2018]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/>.

36. *Asbury carbon- vein*. [[citace: 6.3.2018]] Internet : [online]. Dostupné z: <https://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/vein-graphite/>.

37. **TAMASHAUSKY, A.** *An Introduction to Synthetic Graphite*. Internet : online, 2006 [citace 19.2.2018]. Dostupné z: <http://asbury.com/pdf/SyntheticGraphitePartI.pdf>.

38. *Graphite production and further processing*. Internet : [online], Citace[6.5.2018]. Dostupné z: http://www.carbonandgraphite.org/pdf/graphite_production.pdf.
39. **DVOŘÁK, P.** Materiály pro superkondenzátory. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 108 s., Vedoucí práce prof. Ing Jiří Vondrák, DrSc.
40. **KŘÍŽOVÁ, H.** *Cyklická voltametrie polyfenolů*. internet : [internet], 2014 [citace: 11.4.2018]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/download/130125191>.
41. *Cyklicka_voltametrie*. Internet : [online], [citace 13.4.2018]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf.
42. *Electrochemical Cells and Potentiostats*. [2009 [citace 16.4.2018]] Internet : [online]. Dostupné z: <http://www.porous-35.com/electrochemistry-semiconductors-10.html>.
43. **RUI, G. LANGUANG, L. MINGGAO, O. XUNING, F.** *Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries*. Internet : [online], [citace: 15.4.2018]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/srep30248>.
44. **TATARKOVIC, M. BRONCOVA, G. KRONDAK, M.** *ELEKTROIMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE-SKOPIE A JEJÍ VYUŽITÍ V CHEMICKÉ ANALÝZE*. Internet : [online], [citace: 14.4.2018]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf.
45. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 for Li-ion Batteries*. [[online]] Internet : autor neznámý, 2012 [citace: 3.5.2018]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7010345.pdf>.
46. **HUANG, C. SAKAMOTO, J. WOLFENSTINE, J. SURAMPUDI, S.** *The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells*. Internet : [online], 2000 [citace: 15.5.2018]. Dostupné z: <https://trs.jpl.nasa.gov/bitstream/handle/2014/13702/00-0068.pdf?sequence=1>.
47. **LI, CH. CHEN, Y. WEI, B. DING, K. ZHANG, Y. SHI, X. ZHOU, J.** *A Novel Composite Anode Material of Si-SnO2-graphene*. [online] Internet : autor neznámý, 2017 [citace: 16.5.2018]. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol12/121211701.pdf>.
48. **PING, Y. POPOV, B. RITTER, J. WHITE, R.** *Determination of the Lithium Ion Diffusion Coefficient in Graphite*. Internet : [online], 1999 [citace 4.4.2018]. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.828.5815&rep=rep1&type=pdf>.
49. **PERSSON, K. SETHURMAN, v. HARDWICK, L. HINUMA, Y. SHIRLEY, Y.** *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon*. Internet : [online], 2001 [citace: 13.5.2018]. Dostupné z : <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1108/1108.0576.pdf>.

50. **KAZDA, T.** Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. Sv. 229 s. Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.

Seznam použitých symbolů a zkratek

CV	Cyklická voltametrie
Super C65	Přírodní amorfní uhlík
OCV	Open circuit voltage
GPCL	Galvanostatické cyklování
DMC	Dimethyl carbonate
EC	Ethylene carbonate
LTO	Lithium Titanát Oxid
BET	Prozimetrická analýza
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SEI	Solid Electrolyte Interface
RC	Rate-Capability
280H	Přírodní grafity od společnosti Asbury Carbons Inc.
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
F	Faradayova konstanta ($9,648455 \cdot 10^4$) [$C \cdot mol^{-1}$]
δ	Warburguv koeficient [$\Omega \cdot s^{-0,5}$]
A	Elektrochemický ekvivalent látky [$kg \cdot C^{-1}$]
N_A	Avogadrova konstanta ($6,0221415 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
q	Náboj elektronu ($1,6022 \cdot 10^{-19} C$)

Seznam obrázků

Obr. 1 Power pack Systém firmy Tesla motorst Inc [3].....	11
Obr. 2 Lithium-iontový akumulátor tabletu nafouklý v důsledku kontaminace během výroby [autor]	12
Obr. 3 Schéma lithium-iontového akumulátoru [8]	13
Obr. 4 Složení Lithium-iontového akumulátoru [12].....	14
Obr. 5 Pohyb iontů lithia během procesu nabíjení	16
Obr. 6 Pohyb iontů lithia během procesu vybíjení	17
Obr. 7 SEI vrstva u záporné elektrody na bázi grafitu [8]	19
Obr. 8 Formování SEI vrstvy na rozhraní záporné elektrody-elektrolyt [12]	19
Obr. 9 Struktura grafitu – grafitová mříž [34].....	22
Obr. 10 Schematické znázornění posunutí grafenových vrstev v grafitu.....	23
Obr. 11 Hexagonální mříž uhlíku (A), Rhombohedral mříž uhlíku (B) [10].....	23
Obr. 12 Vločkový grafit [35].....	24
Obr. 13 Žilní grafit [36].....	25
Obr. 14 Tvrdý uhlík (a), měkký uhlík (b) [10].....	26
Obr. 15 Jednotlivé fáze grafitizace [38]	27
Obr. 16 Cyklická voltametrie přírodního grafitu.....	28
Obr. 17 Průběh 10 nabíjecích a vybíjecích cyklů [autor].....	29
Obr. 18 Průběh nabíjecí a vybíjecí kapacity pro 12 cyklů [autor]	29
Obr. 19 Grafit 280H při 500x násobném zvětšení [autor].....	32
Obr. 20 Grafit 280H při 5000x násobném zvětšení [autor].....	32
Obr. 21 Chemická struktura PVDF [autor]	33
Obr. 22 Polyvinyliden flouride (PVDF) [autor].....	33
Obr. 23 Super C65 (carbon black) od firmy TIMCAL Ltd. [autor].....	34
Obr. 24 Roztírací tyče 40 a 150 μm [autor]	35
Obr. 25 Výsečník [autor].....	35
Obr. 26 Záporná elektroda z grafitu 280H Asbury Carbons [autor]	36
Obr. 27 Složená T cela připravená pro měření. Rozložená T cela [autor].....	36
Obr. 28 Rukavicový box s inertní argonovou atmosférou [autor]	37
Obr. 29 Potenciostat/galvanostat firmy BioLogic [autor].....	38
Obr. 30 Doplnění hodnoty plochy elektrody a hmotnosti elektrodové směsi [autor].....	39
Obr. 31 Graf odečtení hodnoty kapacity vztážené k 1 gramu elektrodové hmoty [autor].....	39
Obr. 32 Graf EIS spektra.....	41
Obr. 33 Porovnání EIS spekter pro jednotlivé tloušťky vrstev elektrodových materiálů ve vybitém stavu	41
Obr. 34 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-800-V1	42
Obr. 35 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V1	43
Obr. 36 Graf účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V1	44
Obr. 37 Graf zaznamenaných hodnot vybíjecí kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-800-V1	45
Obr. 38 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-800-V2	45

Obr. 39 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V2	46
Obr. 40 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-800-V2	47
Obr. 41 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-800-V2	48
Obr. 42 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-2500-V1	48
Obr. 43 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V1	49
Obr. 44 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V1	50
Obr. 45 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-2500-V1	51
Obr. 46 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-2500-V2	51
Obr. 47 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V2	52
Obr. 48 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-2500-V2	53
Obr. 49 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-2500-V2	54
Obr. 50 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-5000-V1	54
Obr. 51 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V1	55
Obr. 52 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V1	56
Obr. 53 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-5000-V1	57
Obr. 54 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 40-5000-V2	57
Obr. 55 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V2	58
Obr. 56 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 40-5000-V2	59
Obr. 57 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 40-5000-V2	60
Obr. 58 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-800-V1	60
Obr. 59 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V1	61
Obr. 60 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V1	62
Obr. 61 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-800-V1	63
Obr. 62 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-800-V2	63
Obr. 63 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V2	64
Obr. 64 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-800-V2	65
Obr. 65 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-800-V2	66
Obr. 66 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-2500-V1	66
Obr. 67 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V1	67

Obr. 68 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V1	68
Obr. 69 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-2500-V1.....	69
Obr. 70 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-2500-V2	69
Obr. 71 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V2	70
Obr. 72 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-2500-V2	71
Obr. 73 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-2500-V2.....	72
Obr. 74 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-5000-V1	72
Obr. 75 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V1	73
Obr. 76 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V1	74
Obr. 77 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-5000-V1.....	75
Obr. 78 První dva nabíjecí a vybíjecí cykly přírodního grafitu 280H 150-5000-V2	75
Obr. 79 Graf vývoje nabíjecí a vybíjecí kapacity pro prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V2	76
Obr. 80 Účinnost během prvních 12 cyklů grafitu 280H 150-5000-V2	77
Obr. 81 Graf zaznamenaných hodnot kapacity během nesymetrické RC grafitu 280H 150-5000-V2.....	78
Obr. 82 Graf porovnávající vybíjecí kapacitu ve 12 cyklu - tloušťka vrstvy 40 μm	84
Obr. 83 Graf porovnávající průměrnou vybíjecí kapacitu při zatížení vybíjecím proudem 4 C - tloušťka vrstvy 40 μm	84
Obr. 84 Graf porovnávající vybíjecí kapacitu ve 40 cyklu - 40 μm	84
Obr. 85 Graf porovnávající vybíjecí kapacity ve 12 cyklu - vrstva 150 μm	86
Obr. 86 Graf porovnávající průměrnou vybíjecí kapacitu při zatížení vybíjecím proudem 4 C - tloušťka vrstvy 150 μm	86
Obr. 87 Graf porovnávající vybíjecí kapacitu ve 40 cyklu - 150 μm	86

Seznam tabulek

Tabulka 1 Základní charakteristiky různých druhů akumulátorů [5].....	10
Tabulka 2 Porovnání materiálů používaných pro výrobu záporné elektrody lithium-iontových akumulátorů [5] [7] [11].....	13
Tabulka 3 Poměr složek elektrodové směsi	31
Tabulka 4 Parametry přírodního grafitu 280H.....	31
Tabulka 5 Vypočtené difuzní koeficienty	40
Tabulka 6 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-800-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL	43
Tabulka 7 Naměření hodnoty grafitu 280H 40-800-V1 pro RC 0,5-4 C	44
Tabulka 8 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-800-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL	46
Tabulka 9 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-800-V2 pro RC 0,5-4 C	47

Tabulka 10 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL	49
Tabulka 11 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V1 pro Rate-Capability 0,5-4C	50
Tabulka 12 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL	52
Tabulka 13 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-2500-V2 pro Rate-Capability 0,5-4C	53
Tabulka 14 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL	55
Tabulka 15 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C	56
Tabulka 16 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL	58
Tabulka 17 Naměřené hodnoty grafitu 280H 40-5000-V2 pro Rate-Capability 0,5-4C	59
Tabulka 18 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL	61
Tabulka 19 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C	62
Tabulka 20 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL	64
Tabulka 21 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-800-V2 pro Rate-Capability 0,5-4 C	65
Tabulka 22 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL	67
Tabulka 23 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C	68
Tabulka 24 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL	70
Tabulka 25 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-2500-V2 pro Rate-Capability 0,5-4 C	71
Tabulka 26 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V1 pro prvních 12 cyklů GCPL	73
Tabulka 27 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V1 pro Rate-Capability 0,5-4 C	74
Tabulka 28 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V2 pro prvních 12 cyklů GCPL	76
Tabulka 29 Naměřené hodnoty grafitu 280H 150-5000-V2 pro Rate-Capability 0,5-4 C	77
Tabulka 30 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 40 μm pro prvních 12 cyklů	83
Tabulka 31 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 40 μm během nesymetrické RC.....	83
Tabulka 32 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 150 μm pro prvních 12 cyklů	85
Tabulka 33 Porovnání parametrů záporných grafitových elektrod 150 μm během nesymetrické RC	85

Seznam příloh

Příloha č. 1 – Katalogový list grafitu 280H firmy Asbury Carbons

Příloha č. 2 – Katalogový list amorfního uhlíku Super C65 firmy TIMCAL Ltd.

Příloha č. 3 – Katalogový list n-metyl-2-pyrrolidon firmy Sigma - Aldrich

Příloha č. 4 – Grafy

Příloha č. 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/in ³	5.32

Test Methods

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

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

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

Revision Level: ISSUE

Revision Date:

10/4/1993

Asbury Graphite Mills, Inc.

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

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

Příloha č. 2



TECHNICAL DATA SHEET

G-ENERGY™ 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. cr. and 20 pallets in 40 ft. cr.)

Guaranteed Values

Property	Test Method	Unit	Value
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

Property	Test Method	Unit	Value
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-8743 Bodio, Switzerland
Phone: +41 91 873 20 10 – Fax: +41 91 873 20 19 – <http://www.timcal.com>



Příloha č. 3

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

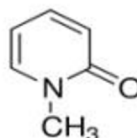
Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:
N-Methyl-2-pyridone - $\geq 99\%$

Product Number: **M78259**
CAS Number: 694-85-9
MDL: MFCD00006520
Formula: C₆H₇NO
Formula Weight: 109.13 g/mol



TEST

Specification

Appearance (Color)

Light Yellow to Yellow and Light Brown
to Dark Brown and Light Brown-Red to Brown-Red

Appearance (Form)

Liquid

Infrared spectrum

Conforms to Structure

Purity (GC)

> 99.0 %

Recommended Retest Period

15 Years

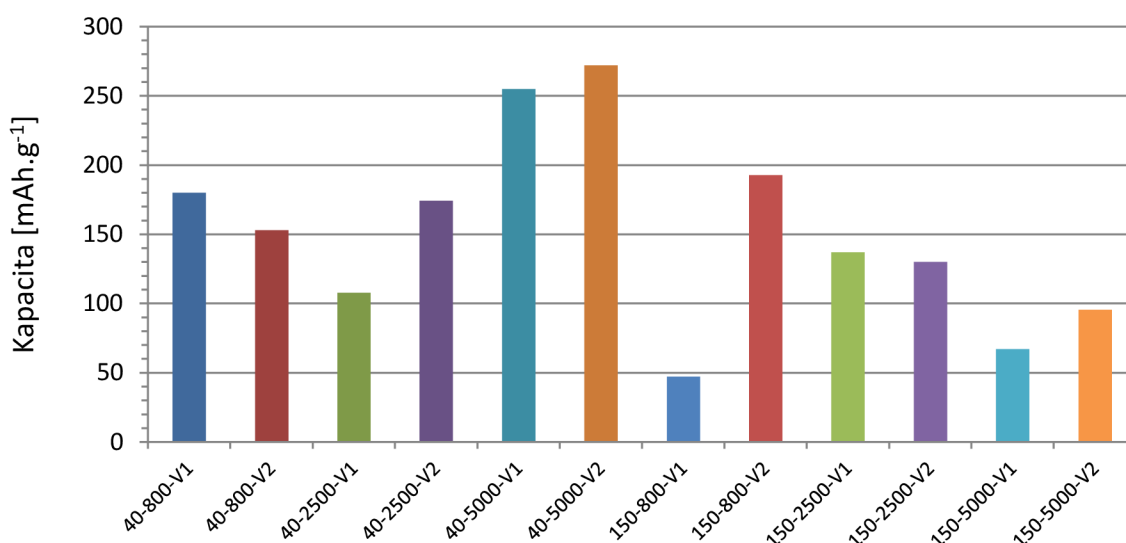
Specification: PRD.0.ZQ5.10000065666

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

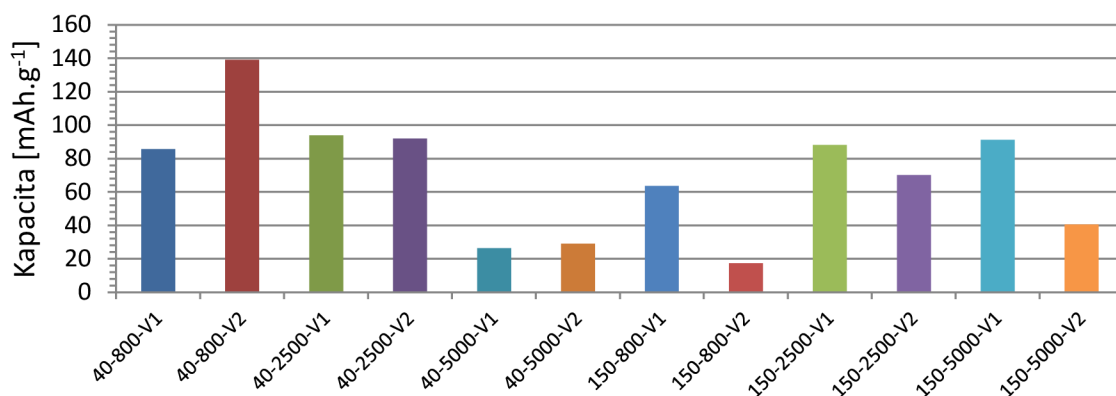
1 of 1

Příloha č. 4

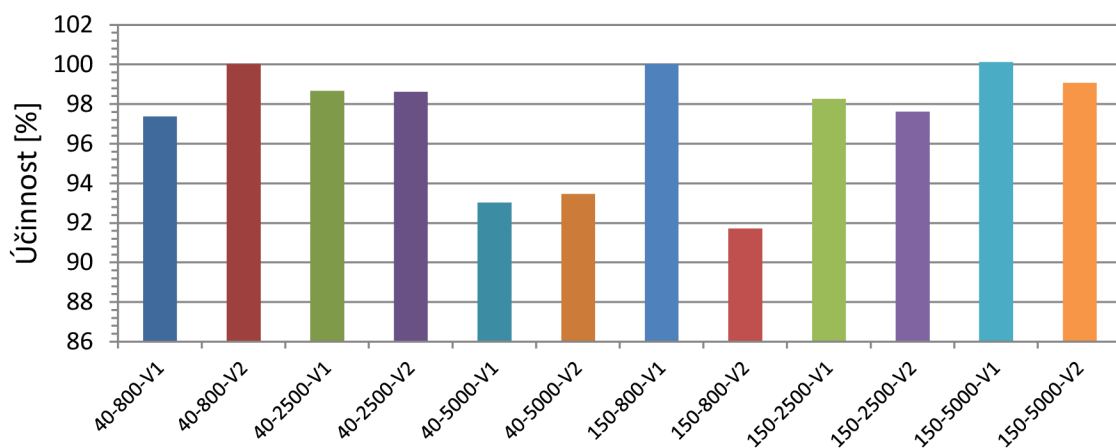
Nevratná kapacita prvního cyklu



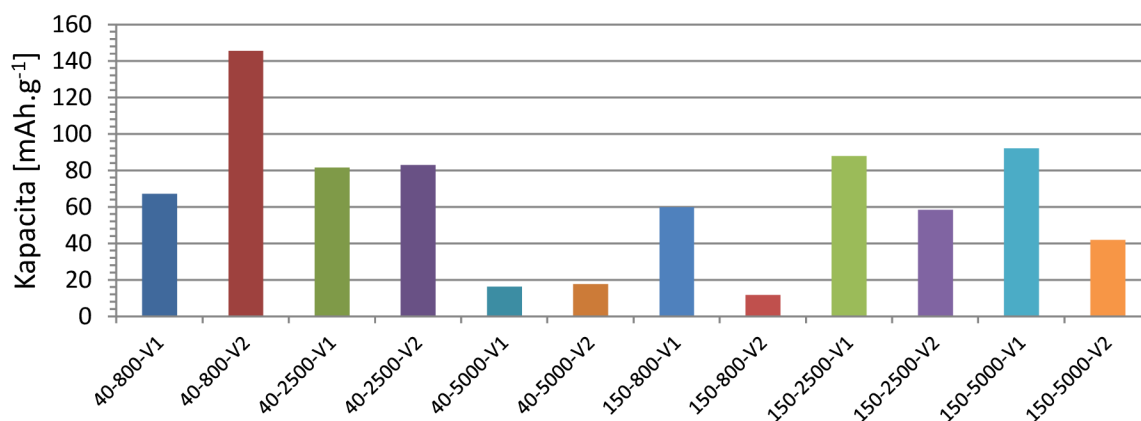
Vybíjecí kapacita ve 12. cyklu



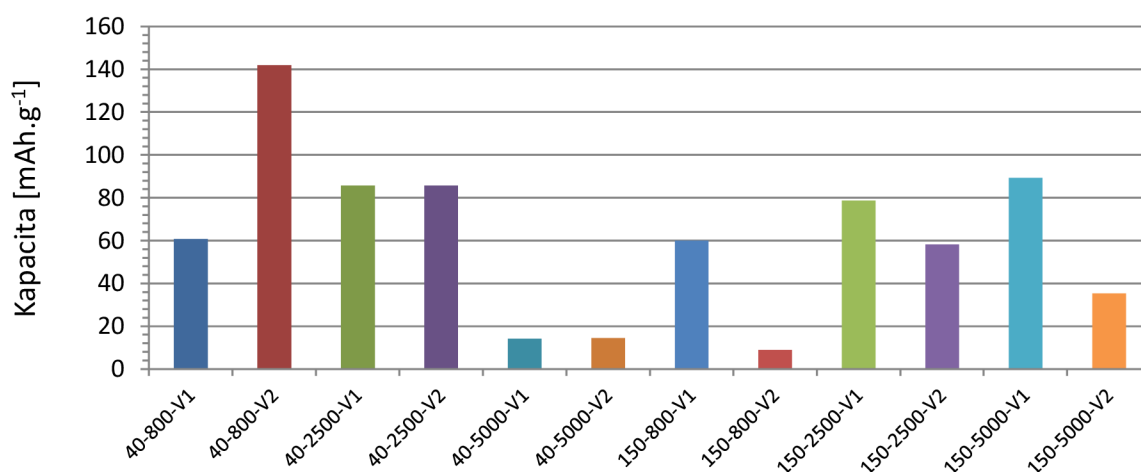
Účinnost ve 12 cyklu



Vratná kapacita při 40 cyklu při metodě RC



Nejnižší hodnota vratné kapacity pro 4 C při metodě RC



Nejnižší hodnota vratné kapacity při metodě RC

